

**Beiträge zur Heterozyklensynthese basierend auf
Ringtransformationsreaktionen der
 Δ^2 -1,2-Diazetine**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen-Fakultät
der Friedrich–Schiller–Universität Jena

eingereicht von Diplom-Chemiker

Jan Fleischhauer

Jena, 25. Februar 2008

Gutachter:

1.

2.

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	I
1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Einleitung in die Chemie von Vierringsystemen	6
2.1 Darstellung der Δ^2 -1,2-Diazetidine	6
3. Heterocumulene als Reaktionspartner	11
3.1 Reaktionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten	11
3.2 Reaktion der Δ^2 -1,2-Diazetidine mit Selenheterocumulenen und weiteren Derivaten	13
3.2.1 Spektroskopische Untersuchungen der Heterodiazine	15
3.3 Abschließende Mechanistische Untersuchungen	22
3.3.1 Theoretische Betrachtungen der Reaktion mit „weichen“ Heterocumulenen	22
3.3.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen	27
3.3.3 Weitere Untersuchungen der Reaktion mit Heterocumulenen	29
3.3.4 Mechanistische Folgerungen	30
3.4 Testungen der biologischen Aktivität von Heterodiazinen	31
3.5 Folgechemie der 1,3,4-Thia/Selenadiazine	32
4. Acylierungsreaktionen der Δ^2-1,2-Diazetidine	38
4.1 Acylierungsreaktionen mit Carbonsäurederivaten und Folgechemie	38
4.2 Acylierungsreaktion mit Imidoylchloriden	42
4.3 Metallkomplexe der 1,3,4-Oxadiazine	43
5. Reaktionen mit CH-aziden Carbonylsystemen - ein Zugang zu vielseitigen	
Pyridazinderivaten	45
5.1 Einfluss der Reaktionsparameter	46
5.2 Mechanistische Betrachtungen	49
5.4 Anwendungsfelder der Dihydropyridazine	51
5.4.1 Dihydropyridazine als Komplexliganden für Übergangsmetalle	51
5.4.2 Pharmakologische Eigenschaften der Dihydropyridazine	53
6. Das Fluorubinsystem - vom Nebenprodukt zur Leitstruktur für neue Fluorophore ..	54
6.1 Photochemisch induzierte „Domino-Reaktionen“ der Δ^2 -1,2-Diazetidine	54
6.2 Retrosynthetische Betrachtungen	56
7. Zusammenfassung und Ausblick	65
8. Experimenteller Teil	67
8.1 Reagenzien und Geräte	67
8.2 Synthesevorschrift zur Darstellung der Δ^2 -1,2-Diazetidine 1 und 1,2-Diazetidine 3	68
8.3 Synthesevorschrift zur Darstellung der 1,2-Diazetidin-1-carboxamide 4 , 1,3,4-Thiadiazine 5 und 1,3,4-Selenadiazine 16	71
8.4 Synthesevorschrift zur Darstellung der Acylderivate der 1,3,4-Thiadiazine 5 und 1,3,4-Selenadiazine 16	75
8.5 Synthesevorschrift zur Darstellung der elektrophilen Ringöffnungsprodukte der 1,2-Diazetidinderivate 3a	83
8.6 Synthesevorschrift zur Darstellung der 1,3,4-Thiadiazole 29 , 1,3,4-Selenadiazole 30 und Triazolderivate 31/33	85

8.7 Synthesevorschrift zur Darstellung der 1,2-Diazetinderivate 6 und der 1,3,4-Oxadiazine 7 mittels der Acylierungsreaktion von 1	89
8.7.1 Synthesevorschrift zur Darstellung der thermisch ringtransformierten 1,3,4-Oxadiazine aus 6	90
8.8 Synthesevorschrift zur Darstellung der Eisencarbonylkomplexe	97
8.9 Synthesevorschrift zur Darstellung der Spirolactame 38	98
8.10 Synthesevorschrift zur Darstellung des 1,2-Diazetidin-alkylierungsproduktes	99
8.11 Synthesevorschrift zur Darstellung der Pyridazine 8	99
8.12 Synthesevorschrift zur Darstellung der Bis-Pyridazine 8	107
8.12.1 Darstellung der N,N-Dimethylhydrazone der Carbonylkomponenten	107
8.12.2 Darstellung der Dicarbonylkomponenten	107
8.12.3 Darstellung der <i>Bis</i> -Pyridazine	108
8.13 Synthesevorschrift zur Darstellung der Metallkomplexe von 8	110
8.13.1 Darstellung der Metallkomplexe aus den Metall-acetylacetonaten	110
8.13.2 Darstellung der Metallkomplexe aus den Metallhalogeniden	111
8.14 Synthesevorschrift zur Darstellung der 5,7-Dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza- pentaceniumsals 9	113
8.14.1 Photochemische Bestrahlung der Δ^2 -1,2-Diazetine 1	113
8.14.2 Syntheseroute der Chinoxaline	116
8.15 Synthesevorschrift zur Darstellung von Tetrachloropyrazin 54	120
8.16 Synthesevorschrift zur Darstellung von Hexachloro-2,5-dihydropyrazin 55	121
8.17 Synthesevorschrift zur Darstellung von 2,3-Dichloro-5,10-dihydro-5- phenylpyrazino[2,3-b]chinoxalin 56	122
8.18 Synthesevorschrift zur Darstellung von 5,7-Bis-(phenyl)-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacen 44 und 5,12-Bis-(phenyl)-5,12-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacen 45	122
9. Literaturverzeichnis	125
I. Anhang	I
II. Abbildungsverzeichnis	XIX
III. Schemenverzeichnis	XX

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AcOH	Eisessig
Ar	Aryl
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bz	Benzoyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	tertiär-Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltametrie
DC	Dünnschichtchromatographie bzw. –chromatogramm
DCM	Dichlormethan
dec.	Zersetzung
DEI	Direkte Elektronenstoßionisierung
DEPT	Distortionless Enhanced Polarization Transfer
DFT	Dichte Funktional Theorie
DMF	4- <i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EA	Elementaranalyse
ESI	Elektronen-Spray-Ionisation
FAB	Fast Atom Bombardment
gef.	gefunden
GOOF	Goodness-of-Fit
H-NOESY	Proton-Nuclear Overhauser Effect Spectroscopie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarotspektrum bzw. –spektroskopie
LM	Lösungsmittel
m	pseudo-multiplett

MEK	Methy-Ethyl-Keton
Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum bzw. -spektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PMP	4-Methoxyphenyl
ppm	parts per million
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl
q	quartett
R-NCO	Isocyanat
R-NCS	Isothiocyant
R-NCSe	Isoselenocyanat
RT	Raumtemperatur
s	singulett
sub.	Sublimation
t	triplett
TEA	Triethylamin
TEA*HCl	Triethylaminhydrochlorid
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
Tol	Tolyl = 4-Methylphenyl

1. Einleitung und Zielstellung

Vierringheterozyklen besitzen in der Synthesechemie eine große Bedeutung. Durch die Entdeckung des Penicillins Ende der zwanziger Jahre des letzten Jahrhunderts von Flemming wurde das wissenschaftliche Interesse an stickstoffhaltigen viergliedrigen Heterozyklen geweckt. Aus den in Mikroorganismen, wie etwa Schimmelpilzen, natürlich vorkommenden β -Lactamen, wurde mittels struktureller Modifikationen eine Vielzahl von biologisch aktiven Wirkstoffklassen erschlossen. So sind in der heutigen Zeit die Penicilline und Cephalosporine als Grundlage vieler Medikamente und Patente nicht mehr aus dem Repertoire moderner Antibiotika wegzudenken. Es verwundert nicht, dass sich zahlreiche Forschungsarbeiten mit der Darstellung und Folgechemie dieser Azacyklobutanderivate beschäftigen ^[1].

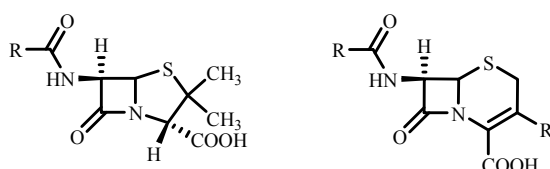


Abb. 1: Penicilline (l) und Cephalosporine (r) als Vertreter der β -Lactame

Weitere wichtige Derivate der industriellen Chemie mit Vierringstruktur sind beispielsweise die dimeren Ketene. Durch den Aufschwung der Photochemie konnten auch sauerstoffhaltige Systeme wie Oxetane und 1,2-Dioxetane leicht zugänglich gemacht werden und haben sich als vielseitige Intermediate und Reagenzien für die biochemische Analytik etabliert ^[2].

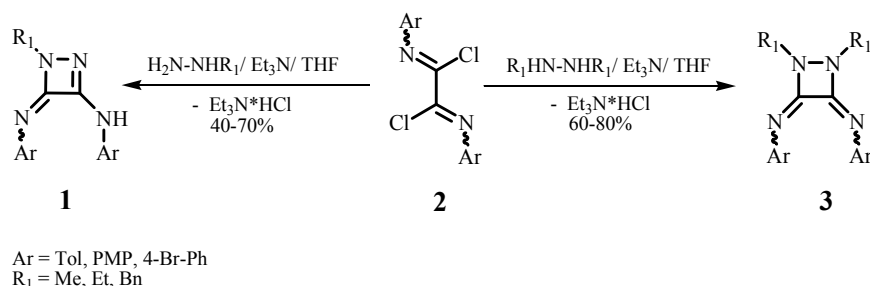
Von Vierringheterozyklen mit zwei Stickstoffatomen sind beide mögliche Anordnungen der N-Atome durch stabile Verbindungen belegt ^[3]. Während die 1,3-Diazetidine und deren hydrierte Derivate als sogenannte Diuretdione, die Dimeren der Isocyanate, sogar technische Anwendung finden, sind wesentlich weniger Vertreter mit zwei Stickstoffatomen in 1,2-Position des Heterozyklus beschrieben. Neben älteren Literaturstellen, in welchen die vorgestellten Strukturen zum Teil berechtigt angezweifelt werden müssen, existieren nur sehr wenige Daten für derartige Systeme.

Einen Zugang zu gesättigten Derivaten, den 1,2-Diazetidinen, liefert die [2+2]-Zykloaddition von Azokomponenten an Olefine ^[3,4]. Die ungesättigten Vertreter dieser Verbindungsklassen, die 1,2-Diazetidine, werden einerseits durch photochemisch induzierte Ringkontraktionsreaktionen von Fünf- und Siebenringen und andererseits durch oxidative

Zyklisierung von 1,2-Bishydroxylaminderivaten mit anschließender Desoxygenierung erhalten^[3,5].

Im Jahre 2002 wurde in der Arbeitsgruppe BECKERT erfolgreich eine weitere Synthesestrategie zu der Darstellung von Δ^2 -1,2-Diazetinen **1** basierend auf *Bis*-aryloxalimidoylchloriden **2** entwickelt^[6]. Diese Imidoylchloride der Oxalsäure **2** haben sich in letzter Zeit als selektive *bis*-elektrophile C2-Bausteine für Carbo- und Heterozyklen etabliert und bilden eine wichtige Grundlage zur Synthese vieler Verbindungsklassen. So konnten Dinucleophile wie etwa Amidine, Hydrazine und Thiosemicarbazide mit **2** zu zahlreichen Vier-, Fünf-, und Sechsring-Heterozyklen mit Zykloamidinstrukturelementen umgesetzt werden^[7].

Durch eine kontrollierte Hydrazinolyse lassen sich aus diesen *Bis*-aryloxalimidoylchloriden **2** mit N-Alkylhydrazinen Δ^2 -1,2-Diazetine **1** und mit N,N'-Bisalkyl-hydrazinen 1,2-Diazetidine **3**, welche eine zusätzliche Zykloamidinsubstruktur aufweisen, in guten Ausbeuten erhalten (Schema 1)^[6].



Schema 1: Syntheschema für den Aufbau der Δ^2 -1,2-Diazetine (**1**) und 1,2-Diazetidine (**3**).

Derartige Vierringheterozyklen sind bislang in der Literatur nur spärlich beschrieben und zu deren Folgechemie ist nur wenig bekannt. Lediglich einige Arbeiten von TAYLOR beschäftigen sich mit gezieltem Aufbau und Funktionalisierung von Stickstoffheterozyklen mit zwei benachbarten Stickstoffatomen^[8].

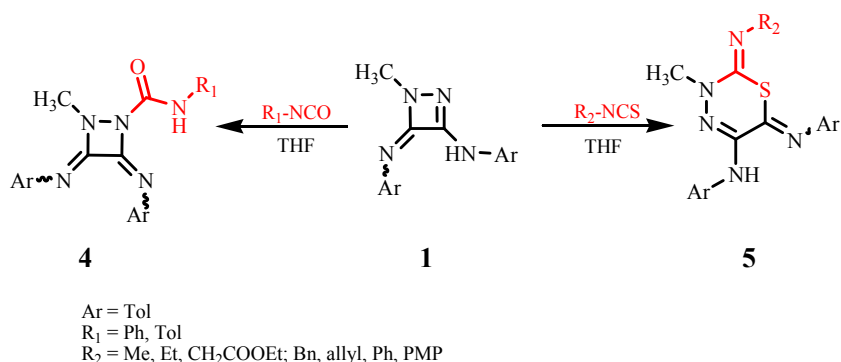
So bestand ein Ziel dieser Arbeit darin, die Grenzen der synthetischen Zugänglichkeit der Δ^2 -1,2-Diazetine **1** auszuloten, deren Reaktivität zu erforschen und daraus ableitend, synthetisch nutzbare Folgereaktionen zu erschließen.

Die Δ^2 -1,2-Diazetine eignen sich durch ihre Ringspannung und Sollbruchstellen für diverse Ringtransformationsreaktionen, bei welchen entweder der heterozyklische Vierring erhalten bleibt, oder aber, in einer sich anschließenden Ringerweiterung, vornehmlich Sechsringe als transformierte Produkte erhalten werden^[6, 9].

So konnte bereits in vergangenen Arbeiten gezeigt werden, dass diese Systeme potente Reaktanden für vielfältige Ringtransformationsreaktionen sind. Beispielsweise ist bekannt, dass aus der Reaktion von **1** mit Isocyanaten, die semizyklischen Harnstoffderivate **4** als formale 1:1 Addukte erhalten werden ^[6, 9].

Im Gegensatz hierzu liefert die Reaktion der Δ^2 -1,2-Diazetidine **1** mit Isothiocyanaten im Zuge einer Ringexpansionsreaktion 1,3,4-Thiadiazine **5** mit einem weit variierbaren Substituentenmuster (Schema 2)^[9].

Aufgrund dieser unterschiedlichen Reaktivität gegenüber Heterocumulenen sollten vertiefende mechanistische Untersuchungen in Verbindung mit quantenchemischen Methoden zu einem besseren Verständnis dieses Verhaltens beitragen.



Schema 2: Unterschiedliche Reaktivität der Diazetidine **1** gegenüber Heterocumulenen

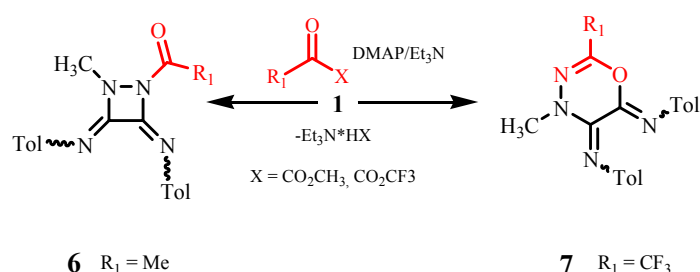
Eine sich anschließende Fragestellung beschäftigt sich mit der Variation der einsetzbaren Heterocumulene, so dass die reaktiven Acylisothiocyanate, wie auch deren homologe Isoselenocyanate als Reaktanden in Betracht kommen.

Hierbei sollte den Selenverbindungen besonderes Interesse zukommen, da dieses für den Organismus ein essentielles Spurenelement ist. Als das schwerere Homologe des Schwefels kommt es in organischen Verbindungen, wie der nicht proteinogenen Aminosäure Selenocystein vor und zeichnet sich durch die Interkalation in redoxaktive Enzyme (Glutathion-Peroxidase) aus. Seit dieser Erkenntnis ist das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse im Hinblick auf Synthese und pharmakologische Applikationen in den letzten Jahren sprunghaft gestiegen ^[10]. So finden sich Selen-, wie auch deren Schwefelanaloga, in einer Vielzahl von pharmazeutischen und agrikulturellen Produkten wieder. Als Beispiele seien hier nur die auf den Thiazol/Selenazol-Strukturen basierenden Medikamente Selenazofurin und Tiazofurin mit antitumor- und antiviraler Wirkung aufgeführt ^[11]. Da die über diese Ringexpansionsreaktion prinzipiell erhältlichen Produkte

potentielle Pharmakophore darstellen, sollten diese in Hinblick auf ihre biologische Aktivität getestet und auf ihre chemische Modifizierbarkeit untersucht werden. Synchron mit der zunehmenden Erkenntnis über die essentielle Bedeutung des Selens und dessen elementorganischen Verbindungen für die Stoffwechselvorgänge der Organismen, steigt die Zahl wissenschaftlicher Publikationen. So hat sich in den letzten 40 Jahren die Anzahl der jährlichen Beiträge zur Chemie des Selens verzehnfacht.

Bedingt durch die größere Labilität von selenorganischen Verbindungen im Vergleich zu ihren Schwefelanaloga ist es nicht immer möglich, die klassischen Synthesestrategien der Thioderivate erfolgreich auf die Selenhomologen zu adaptieren. Jedoch besteht besonders seitens der Pharmakochemie die Anforderung, stabile und für den Organismus untoxische Medikamente zu entwickeln, was wiederum eine ständige Erweiterung der präparativen Methoden erfordert ^[12]. In diesem Zusammenhang sollte die Stabilität wie auch die Regiochemie der aus der Reaktion von **1** mit den Heterocumulenen der Kohlensäurereihe $R-N=C=X$ ($X:O,S,Se$) erhältlichen Verbindungen geklärt werden.

Eine weitere Reaktion der hier beschriebenen Δ^2 -1,2-Diazetine wird bei der Acylierung mit Carbonsäurederivaten beobachtet. Erste orientierende Versuche zeigten, dass in Abhängigkeit vom eingesetzten Acylierungsreagenz entweder 1,2-Diazetidinderivate **6** oder 1,3,4-Oxadiazine **7** als deren ringtransformierte Produkte erhältlich sind (Schema 3) ^[9b]. So lieferte die Reaktion von **1** mit Acetanhydrid einerseits das semizyklische Amid **6**, unter den gleichen Bedingungen mit Trifluoressigsäureanhydrid andererseits das 1,3,4-Oxadiazin **7**. Basierend auf diesen Befunden sollte das Verhalten von **1** bezüglich weiterer Acylierungsreagenzien vertieft untersucht werden.

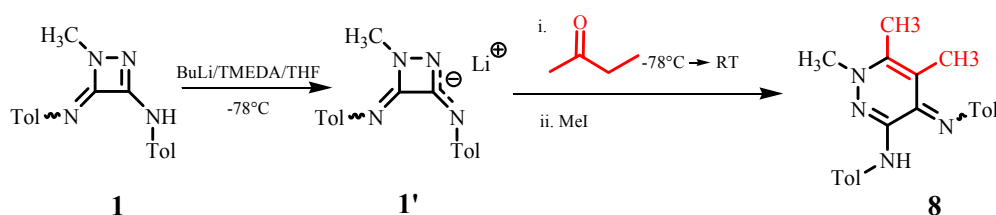


Schema 3: Darstellung der Acylderivate **6** und 1,3,4-Oxadiazine **7** aus **1**

Wie bereits gezeigt wurde, lassen sich die Δ^2 -1,2-Diazetine mit Basen wie *n*-Butyllithium oder LiHMDS in ihre Monoanionen **1'** überführen und regioselektiv am Ringstickstoff alkylieren, wobei die dialkylierten 1,2-Diazetidine als Produkte erhalten werden ^[6].

Die somit gesteigerte Nucleophilie bietet die Möglichkeit, weniger reaktive Partner wie etwa Ketone oder Aldehyde in Ringexpansionsreaktionen von **1** zu involvieren. Eine erste Umsetzung von **1'** mit Methyl-Ethyl-Keton zeigte, dass diese Reaktion ein 1,5,6-Trimethyl-1,4-Dihydropyridazinderivat **8** lieferte (Schema 4) ^[9b].

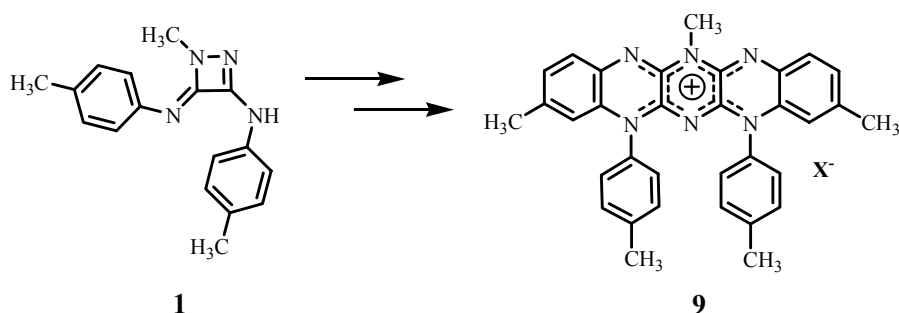
Der leichte Zugang zu den Edukten, sowie die prinzipiell in **8** integrierbaren Funktionalitäten bilden eine Herausforderung, diese Transformation weiter auszubauen und beispielsweise auf Carbonylsysteme von Naturstoffen und deren Analoga zu übertragen.



Schema 4: Reaktion des Monoanions von **1** mit Methyl-Ethyl-Keton

Die Δ^2 -1,2-Diazetidine neigen aufgrund ihrer Ringspannung unter bestimmten Bedingungen zur Zersetzung, wobei als Abbauprodukte u.a. Isonitrile zu detektieren sind. Als weitere Abbauprodukte konnten durch DC stark fluoreszierende Substanzen nachgewiesen werden. Nach deren Isolierung wurde schließlich die Molekülstruktur eines neuartigen, kationisch geladenen Fluorubinderivates **9** gesichert (Schema 5) ^[9b].

Derartige Hexaaza-pentacene und weitere stickstoffreiche annelierte Aromaten werden in der theoretischen Chemie als potente Kandidaten für organische n-Typ Halbleiter postuliert. Basierend auf dieser Leitstruktur sollte daher ein Synthesekonzept erschlossen werden, welches es erlaubt, funktionalisierte Oligoaza-acene selektiv darzustellen.



Schema 5: Photochemisch induzierte Zersetzung von **1**

2. Einleitung in die Chemie von Vierringsystemen

Aus historischer Sicht sind Vierringsysteme mit zwei Stickstoffatomen im Ring seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt und werden allgemein als Diazetidine bezeichnet. Hofmann dimerisierte erstmals im Jahr 1858 Phenylisocyanat in Gegenwart von Triphenylphosphin ^[3].

Eine weitere Synthesemethode aus dieser Zeit, deren allgemeines Prinzip auch heute noch Anwendung findet, wurde von Staudinger erschlossen. Hierbei handelt es sich um eine [2+2]-Zykloaddition von Diphenylketen und Azobenzol zu einem 1,2-Diazetidid ^[4].

Nach der aktuellen IUPAC-Nomenklatur werden die Vierringsysteme mit zwei *vicinalen* Stickstoffatomen in drei Grundtypen eingeteilt. In Abhängigkeit des Sättigungsgrades unterscheidet man die Diazetidine (**a**), Diazetidine (**b**) und Diazete (**c**). Die Diazetidine werden je nach Lage der Doppelbindung im Ring in die Stoffklassen der Δ^1 -1,2-Diazetidine (**b₁**), Δ^2 -1,2-Diazetidine (**b₂**) und Δ^3 -1,2-Diazetidine (**b₃**) unterteilt ^[3].

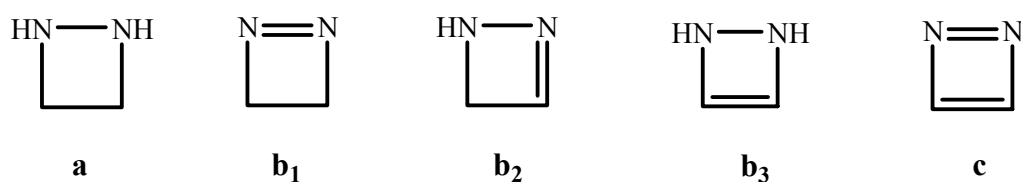
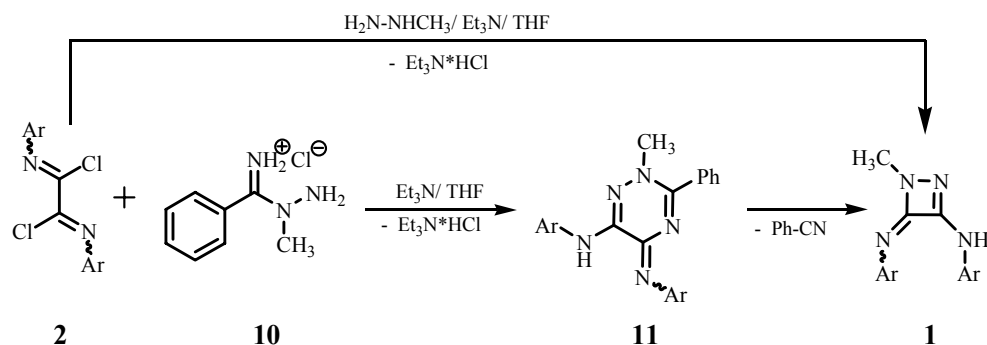


Abb. 2: Nomenklatur der Vierringsysteme mit zwei Ringstickstoffen.

In der Literatur existieren nur wenige synthetische Beispiele, die einen Zugang zu den ungesättigten Vertretern eröffnen. So werden die Δ^1 -1,2-Diazetidine vornehmlich durch photochemische Ringkontraktionsreaktionen von Fünf- und Siebenringen erhalten ^[13]. Ferner wurde von ULLMAN und GREENE ein Zugang mittels oxidativer Zyklisierung von 1,2-Bishydroxylaminderivaten mittels Brom/Wasserstoffperoxid und anschließender Desoxygenierung aufgezeigt ^[5, 14].

2.1 Darstellung der Δ^2 -1,2-Diazetidine

Mit dem Ziel, neuartige 1,2,4-Triazinderivate des Typs **11** zu synthetisieren, wurden *Bis*-aryloxalimidoylchloride **2** mit dem Benzamidrazon **10** umgesetzt. Jedoch entstanden die Zielprodukte **11** nur intermediär und zerfielen im Zuge einer Ringkontraktion unter Fragmentierung von Benzonitril zu den Δ^2 -1,2-Diazetinen **1** (Schema 6) ^[6].



Schema 6: Syntheschema der Δ^2 -1,2-Diazetidine (**1**).

Wie sich zeigte, lassen sich diese Δ^2 -1,2-Diazetidine **1** ebenfalls durch eine kontrollierte Hydrazinolyse von **2** mit Methylhydrazin in Gegenwart von TEA als Hilfsbase generieren.

Werden analog hierzu $\text{N,N}'$ -Bisalkyl-hydrazine als Reaktanden eingesetzt, lassen sich 1,2-Dialkyl-diazetidine **3** erhalten, welche eine nicht mehr zur Prototropie fähige, echte 1,2-Diiminosubstruktur (1,4-Diazadien) aufweisen (Schema 1, Seite 2) ^[6].

Die besseren Ausbeuten, sowie die kommerzielle Verfügbarkeit von Methylhydrazin machen diesen Zugang zur Synthese der Wahl. Neben Methylhydrazin können auch problemlos weitere monosubstituierte Hydrazine in die Darstellung ungesättigter Vierringsysteme involviert werden (Tab. 1) ^[6, 9b].

Die Methylgruppe und der 4-Tolylrest ($\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem) sind gute NMR-Sonden, so dass die Verbindung **1a** als Modellsystem in allen nachfolgend beschriebenen Reaktionen diene. An ausgewählten Beispielen wird aufgezeigt werden, dass sich diese Reaktionen auch auf Δ^2 -1,2-Diazetidine mit anderem Substitutionsmuster übertragen lassen.

Die Ringbildung wird durch einen nucleophilen Angriff der Hydrazine an die Iminbindung eingeleitet. Im Fall der Monoalkylhydrazine sind zwei Faktoren für die Regiochemie des Angriffes verantwortlich. So kann man bei sterisch ungehinderten Substraten von einem Erstangriff des basischeren alkylierten Stickstoffes ausgehen. Hingegen erfolgt bei einer sterischen Hinderung von **1**, wie auch der Alkylhydrazine, der nucleophile Angriff über den NH_2 -Stickstoff ^[9b]. Die Substitution des verbleibenden Halogenatoms und Eliminierung von HCl mittels der Hilfsbase liefert schließlich unter Ringschluss **1**. Bei einer geeigneten Reaktionsführung (Verdünnungsprinzip und niedrige Temperaturen) ist es möglich **1** in Ausbeuten bis zu 90% zu erhalten ^[9b].

Bis zu Beginn dieser Arbeit waren bezüglich der Arylsubstituenten die Derivate **1a-g** bekannt ^[6, 9b]. Um das Synthesepotential von **1** zu vergrößern, wie auch das Substitutionsmuster der Transformationsprodukte breiter variieren zu können, wurden weitere *Bis*-aryl-

oxalimidoylchloride als Bausteine getestet. So konnten die Derivate **1h-k** erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden. Die gelben, kristallinen Verbindungen **1a-k** sind bei -24°C unbegrenzt haltbar, jedoch zeigen DSC-Analysen, dass bei Erreichen des Schmelzpunktes eine rasche exotherme Zersetzung stattfindet.

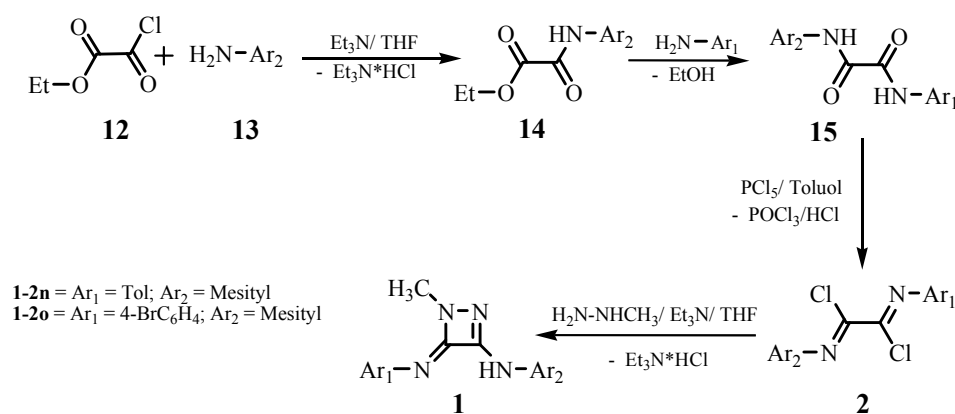
Tabelle 1: Überblick der darstellbaren Derivate **1** und den zugehörigen Zersetzungstemperaturen.

Verb. Nr.	Ar ₁	Ar ₂	R ₁ [Schema 1]	Ausbeute [%]	Dec. [°C]	Ref.
1a	Tol	Tol	Me	56 ^{a)}	116	[6]
1b	PMP	PMP	Me	63 ^{a)}	121	[6]
1c	4-BrC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	Me	55 ^{a)}	108	[6]
1d	Tol	Tol	Et	39 ^{a)}	96	[6]
1e	Tol	Tol	Bn	47 ^{a)}	91	[6]
1f	Tol	Tol	^t Bu	30 ^{a)}	---	[9b]
1g	Mes	Mes	Me	56 ^{a)}	142	[9b]
1h	4- <i>n</i> -BuC ₆ H ₄	4- <i>n</i> -BuC ₆ H ₄	Me	58 ^{a)}	111	[15]
1i	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	Me	64 ^{a)}	136	[15]
1j	4-EtCO ₂ C ₆ H ₄	4-EtCO ₂ C ₆ H ₄	Me	50 ^{a)}	128	[15]
1k	Napt	Napt	Me	25 ^{a)}	132	
1l	Ph	Ph	Me	0 ^{b)}		
1m	3-CF ₃ C ₆ H ₄	3-CF ₃ C ₆ H ₄	Me	0 ^{b)}		
1n	Tol	Mes	Me	0 ^{b)}		
1o	4-BrC ₆ H ₄	Mes	Me	0 ^{b)}		

a) isolierbare Ausbeuten; b) nicht in Substanz isolierbare Derivate

Die Grenzen dieser Darstellungsmethode zeigen sich bei den Derivaten **1l-o**. So konnten diese zwar *in situ* dargestellt und durch DC detektiert werden, entzogen sich jedoch einer Isolierung in Substanz. In diesen Fällen erfolgt unter den etablierten Aufarbeitungsmethoden eine rasche Zersetzung der Derivate. Als Zersetzungsprodukte wurden erhebliche Mengen der entsprechenden aromatischen mono-, oligo- und polymeren Isonitrile nachgewiesen. Im Wesentlichen scheinen hierfür zwei Gründe verantwortlich zu sein. Einerseits bedingt die Einführung starker Akzeptorsubstituenten wie z.B. der CF₃-Gruppe eine zunehmende Labilität des Diazetinringes, die sich schon bei Temperaturen um 0°C durch spontane Zersetzung äußert. Andererseits bedingt ein mangelndes Kristallisationsverhalten eine Selbstkondensation von **1**, in deren Verlauf sich das Reaktionsgemisch zersetzt. Dennoch ist es prinzipiell möglich, labile Δ^2 -1,2-Diazetine **1** als Reaktionspartner für die nachfolgend beschriebenen Ringtransformationen zu verwenden. Beispielhaft konnte an dem Derivat **1o** erfolgreich demonstriert werden, dass sich dieses *in situ* generieren, und ohne weitere Aufreinigungsschritte in die entsprechenden 1,2,4-Thiadiazine **5f-h** und das 1,2,4-Oxadiazin **7n** transformieren lässt (siehe auch Abschnitt 4.1). Die erstmals hier beschriebenen

„unsymmetrischen“ Δ^2 -1,2-Diazetidine stellen wertvolle Schlüsselverbindungen für Aussagen zur Regiochemie und weitere mechanistische Details dar. Die für diese „unsymmetrischen“ Derivate **1** benötigten *Bis*-aryloxallylimidoylechloride lassen sich in einer Dreistufensynthese beginnend von Ethoxallylchlorid **12** darstellen (Schema 7). In einer glatt ablaufenden Reaktion von **12** mit Arylaminen **13** werden so die Arylamidoxamsäureester **14** erhalten, die in einer zweiten Aminolyse zu den unsymmetrischen *Bis*-aryloxalamiden **15** umgesetzt und nach einer Standardvorschrift mit PCl_5 in die entsprechenden *Bis*-Imidoylechloride **2n/o** überführt werden [16]. Der unterschiedliche Raumanspruch beider Arylsubstituenten sollte mit einer regiochemischen Differenzierung der angreifenden Hydrazinkomponente einhergehen, so dass der alkylierte Stickstoff dem sterisch anspruchsvolleren Substituenten ausweicht.



Schema 7: Syntheschema der „unsymmetrischen“ Δ^2 -1,2-Diazetidine (**1n/o**).

Eine weitere strukturelle Besonderheit der hier vorgestellten Δ^2 -1,2-Diazetidine **1** basiert auf der semizyklischen Amidinstruktur. So weisen die Δ^2 -1,2-Diazetidine formal zwei prototrope Formen, die 1,2-Diazetidinform (**a**, Abb. 3, S.6) und die Δ^2 -1,2-Diazetinform (**b**₂, Abb. 3, S.6) auf. Diese können zusätzlich in verschiedenen E/Z-Isomeren vorliegen, welche bei Raumtemperatur kernresonanzspektroskopisch nicht differenziert werden können. Werden jedoch sterisch gehinderte aromatische Substituenten (**1g/k**, Tab. 1) in die Arylamin/Arylimineinheit eingeführt, sind verschiedene Spezies im ^{13}C -NMR detektierbar.

In Kooperation mit WESTON wurden mittels semiempirischer quantenchemischer DFT-Rechnungen die einzelnen Tautomeren hinsichtlich ihres Energieinhalts untersucht [17]. In der Festkörperstruktur zeigte sich, dass **1a** in der Δ^2 -1,2-Diazetinform (**b**₂), in welcher das Proton exozyklisch als Arylaminoproton gebunden ist, vorliegt. Dieses Prototrop ist um ca. 0.6 kJ/mol energiereicher als die energetisch als günstigste berechnete 1,2-Diazetidinform (**a**), welche eine zusätzliche exozyklische Diazadieneinheit aufweist.

Aufgrund der relativ geringen energetischen Unterschiede der einzelnen Spezies muss man jedoch von dynamischen Gleichgewichten, in welchen sich diese einzelnen Formen schnell ineinander umwandeln, ausgehen.

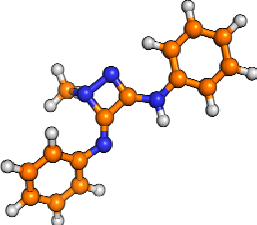
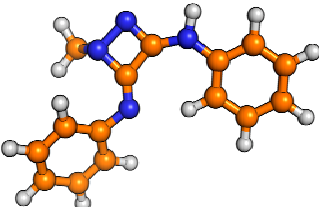
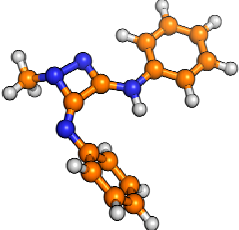
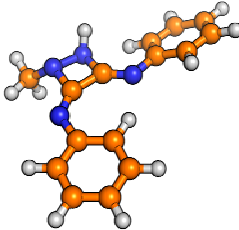
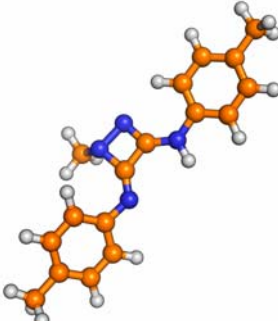
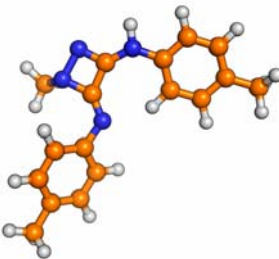
Isomer	Ber. relative Energie zu Isomer I (kJ/mol)	Berechnete Energie	Ber. relative Energie zu Isomer I (kJ/mol)
	I 0		III 11.2
	II 2.3		IV -0.6
	1a_I 0 ^{a)}		1a_{II} 7.5 ^{a)}

Abb. 3: Energetisch relevante Prototrope der Δ^2 -1,2-Diazetidine (**1**); (Funktional: MP2//PBE(RI)/TZVP); a) optimierte Strukturen der Prototrope (**1a_I** und **1a_{II}**) für die mechanistischen Betrachtungen aus Kapitel 3.3.1 und deren relative Energie zueinander^[17]

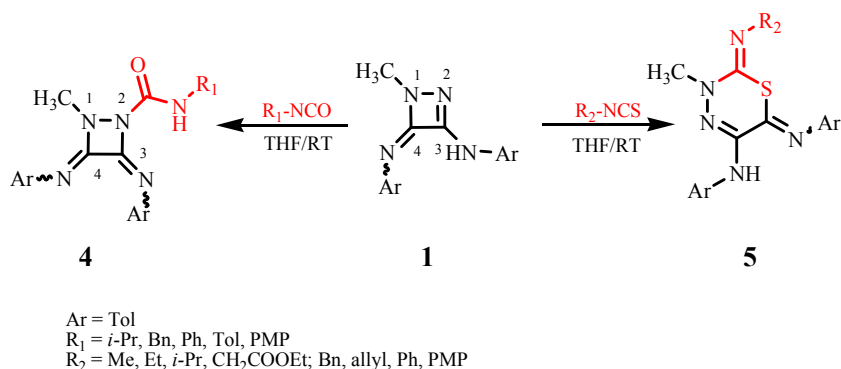
Allgemeine Anmerkung:

In den nachstehenden Absätzen wird die Kombination von Zahlen mit Kleinbuchstaben (bspw. **1a**) für Derivate, die Kombination von Zahlen mit Großbuchstaben (bspw. **1A**) für postulierte Intermediate und die Kombination von Zahlen mit Semikolon (bspw. **1'**) für abgeleitete Derivate der entsprechenden Verbindungen verwendet.

3. Heterocumulene als Reaktionspartner

3.1 Reaktionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

Motivation der Untersuchungen war die Umsetzung der Δ^2 -1,2-Diazetidine **1** mit Isocyanaten. Hierbei wurden die semizyklischen Harnstoffderivate **4** als formale 1:1 Addukte erhalten. Hingegen lieferte die Reaktion mit Senfölen die ringtransformierten 1,3,4-Thiadiazine **5** (Schema 8) [19]. Stellvertretend für diesen Reaktionstypus sei hier die Reaktion von **1a** mit Methylisothiocyanat aufgezeigt, in welcher quantitativ das iminomethyl-substituierte Thiadiazin **5a** ($R_2 = \text{CH}_3$) erhalten wird. Aus pharmakochemischer Sicht sind derartige Thiadiazinderivate sehr interessant, und werden als potente Wirkstoffe in der Humanmedizin, wie auch in der Schädlingsbekämpfung gehandelt [18]. Beispielsweise sei an dieser Stelle auf die strukturelle Verwandtschaft von **5** zu den von PFEIFFER beschriebenen Wirkstoffen auf Thiadiazinbasis verwiesen, welche effektive Matrix-Metalloproteinase-Inhibitoren darstellen [19].



Schema 8: Darstellung der Harnstoffderivate **4** und der 1,3,4-Thiadiazine **5** ausgehend von **1**

Aufgrund der Tatsache, dass die strukturell ähnlichen Heterocumulene sehr differierende Produkte liefern, sollten die Untersuchungen zu diesen Reaktionen ausgedehnt werden. So stellte sich die Frage nach Variabilität der Heterocumulene und Typus an gebildetem Produkt. Ferner sollten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe WESTON, detaillierte mechanistische Informationen an ausgewählten Modellsystemen erhalten werden.

In der Bildungsreaktion der Harnstoffderivate **4** addiert das Isocyanat am Imino-Ringstickstoff N2 unter Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zum Iminostickstoff N4 (Schema 8). Da bis dato nur aromatische Isocyanate als Reaktanden

bekannt waren, wurden aliphatische Vertreter als Reaktionspartner von **1** getestet. So gelang es beispielsweise, die *i*-propyl-, wie auch benzylsubstituierten Diazetidincarboxamide **4b/c** darzustellen und zu charakterisieren. Bedingt durch konfigurative Interkonversionen (Inversion der Ringstickstoffatome, E/Z-Isomerisierungen, Rotation der Amidbindung) weisen die aliphatischen Derivate **4b/c** wie auch ihre aromatischen Analoga eine hohe Moleküldynamik auf. Spektroskopisch äußern sich diese Prozesse durch das Auftreten starker Linienverbreiterungen in den NMR-Spektren. Im Gegensatz zu den gut kristallisierbaren, aromatisch substituierten Harnstoffderivaten, sind **4b/c** ölige Verbindungen, welche erst nach längerer Zeit zu amorphen Feststoffen erstarren.

Eine Ringexpansion von **4** unter Bildung von 1,3,4-Oxadiazinsystemen **7** konnte nicht beobachtet werden. Die Daten von DSC-Messungen zeigten, dass **4d** bei einer Temperatur, die der Zersetzungstemperatur von **1a** ähnlich ist, in einer exothermen Reaktion zerfällt. Dieser Befund deutet auf eine thermisch induzierte Rückreaktion in die Edukte, in deren Folge sich **1a** schließlich zersetzt. Im Einklang hierzu zeigen Kreuz-Experimente in denen **4d** mit einem Überschuss an Me-NCS behandelt wurde, dass sich das Thiadiazin **5a** generieren lässt. Diese experimentellen Befunde sind konform zu theoretischen Betrachtungen von ZAHN^[17]. So bildet das hypothetische Harnstoffderivat **3a** ein globales Minimum und ist folglich thermodynamisch bevorzugt. Ferner zeigt sich, dass die benötigte Aktivierungsenergie mit 141.1 kJ/mol für das theoretische 1,3,4-Oxadiazin **7**, die der Rückreaktion in die Edukte (86.3 kJ/mol) beträchtlich übersteigt.

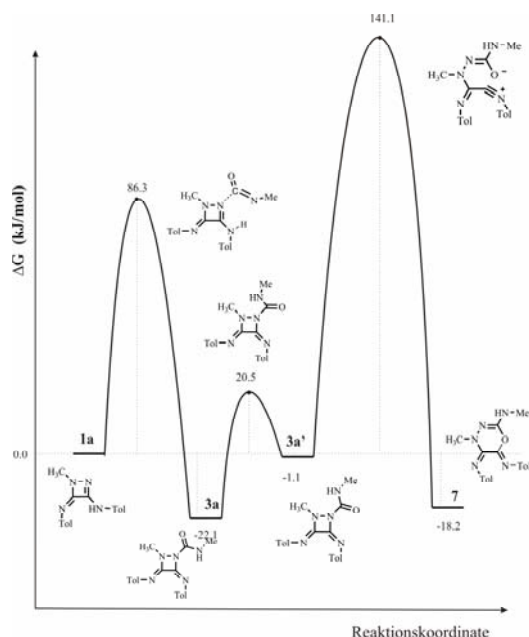
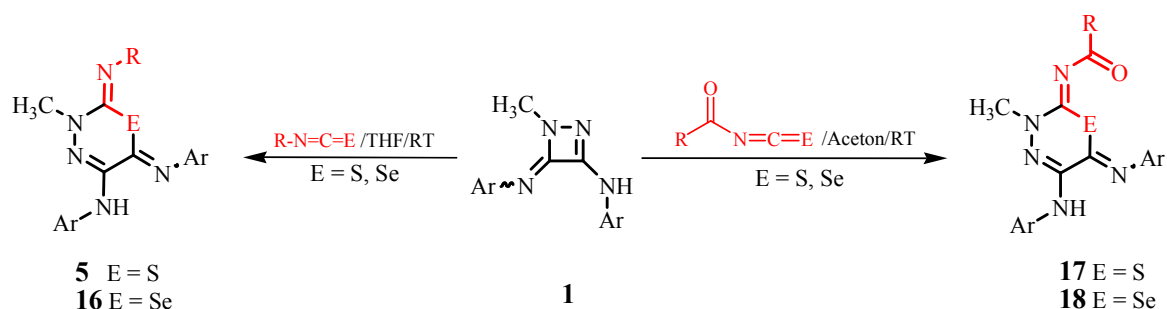


Abb. 4: Berechnete Reaktionskoordinate für die Acylierung von **1a** zu **3a** und der Ringtransformation zu **7** (Funktional: MP2//PBE(RI)/TZVP), Gibb'sche Freie Energiewerte in kJ/mol^[17].

3.2 Reaktion der Δ^2 -1,2-Diazetidine mit Selenheterocumulenen und weiteren Derivaten

Im Gegensatz zu den Senfölen sind die Isoselenocyanate nicht kommerziell erhältlich. Für die Synthese von aliphatisch und aromatisch substituierten Derivaten haben sich im Wesentlichen zwei Methoden etabliert. So lassen sich Isoselenocyanate einerseits durch die Reaktion von Isonitrilen ($R-NC$) mit elementarem grauen Selen ^[20] und andererseits durch Einwirkung von Phosgen auf eine Suspension von Formamiden, TEA und grauen Selen generieren ^[21]. In dieser Arbeit wurde die zweite Syntheseroute gewählt. So wurden drei repräsentative aromatische Isoselenocyanate hergestellt. Allerdings war bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Kieselgel als stationärer Phase eine rasche Zersetzung der Rohprodukte zu verzeichnen. Daher wurden diese ohne weitere Reinigungsoperationen in die sich anschließende Ringtransformation mit **1** eingesetzt. Nach Gelfiltration der Rohprodukte und anschließender Rekristallisation aus wässrigem Methanol, konnten die 1,3,4-Selenadiazine **16a-c** erhalten werden. Ihre Struktur wurde mittels NMR, EA und MS sowie chemischer Modifikation zweifelsfrei gesichert (Schema 9).



Schema 9: Darstellung der 1,3,4-Thiadiazine **5/17** und 1,3,4-Selenadiazine **16/18** aus **4**

Da nur einzelne Vertreter der Acylheterocumulene wie Acetyl- und Benzoylisothiocyanat kommerziell erhältlich sind, wurden weitere Derivate nach dem Protokoll von KOKETSU aus NaSCN bzw. KSeCN und den entsprechenden Acylhalogeniden hergestellt ^[22]. Die in trockenem Aceton *in situ* gebildenden Heterocumulene wurden nach 15 Minuten mit **1** zur Reaktion gebracht. Der Erfolg dieser Reaktion hängt entscheidend von der Reinheit der eingesetzten Acylhalogenide ab, da sich die *in situ* generierten Isoselenocyanate sehr schnell in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von rotem amorphem Selen zersetzen, welches aus der Reaktionslösung ausfällt. Nur frisch destillierte Acylhalogenide garantieren eine Einschränkung dieser Zersetzungsprozesse.

Die Acylderivate der 1,3,4-Thiadiazine **17** und 1,3,4-Selenadiazine **18** konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten (60-96%, Tab. 2) isoliert werden. Es konnte mit dieser nicht optimierten Darstellungsmethode erfolgreich demonstriert werden, dass sowohl das Chalkogenatom (E), die aromatischen Reste (Ar), wie auch die Substituenten (R) in einer großen Bandbreite variierbar sind.

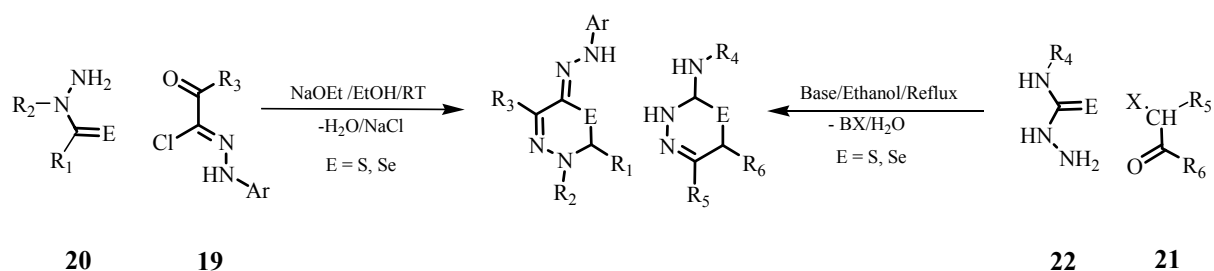
Tabelle 2: Überblick über die dargestellten Derivate, die ^{77}Se -chem. Verschiebungen und die erzielten Ausbeuten.

Verb.	E	Ar	R	$\delta^{77}\text{Se}$ [ppm]	Ausb. [%]
16a	Se	Tol	PMP	499.72	80
16b	Se	Tol	4-BrC ₆ H ₄	497.52	63
16c	Se	Tol	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	596.28	84
17a	S	Tol	Me	—	92
17b	S	Tol	Et	—	96
17c	S	Tol	<i>i</i> -Pr	—	49
17d	S	Tol	<i>t</i> -Bu	—	95
17e	S	Tol	zyklopropyl	—	89
17f	S	Tol	zyklobutyl	—	51
17g	S	Tol	Ph ₂ CH-	—	80
17h	S	Tol	Ph	—	83
17i	S	Tol	Tol	—	62
17j	S	Tol	PMP	—	90
17k	S	Tol	4-PhC ₆ H ₄	—	86
18b	Se	Tol	Et	594.09	79
18c	Se	Tol	<i>i</i> -Pr	501.26	81
18d	Se	Tol	zyklobutyl	594.41	57
18e	Se	Tol	<i>t</i> -Bu	596.05	97
18f	Se	4-BrC ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	598.20	92
18g	Se	4- <i>n</i> -BuC ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	497.52	88
18h	Se	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	597.19	83
18i	Se	4-CO ₂ EtC ₆ H ₄	<i>t</i> -Bu	609.10	90
18j	Se	Tol	Ph ₂ CH-	597.73	86
18k	Se	Tol	Tol	594.30	54
18l	Se	Tol	PMP	595.32	81

Die neu synthetisierten 1,3,4-Thiadiazine und 1,3,4-Selenadiazine sind gelbe kristalline Verbindungen mit definiertem Schmelzpunkt, wobei Lösungen dieser mehrere Wochen stabil sind. Beispielsweise konnten bei den Selenazyklen der Typen **16** und **18** nach zwei Monaten in CDCl₃ NMR-spektroskopisch keine Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Die hier vorgestellten Methoden stellen neuartige, noch nicht bekannte Syntheserouten für 1,3,4-Thia(Selena)diazine mit einem variablen Substituentenmuster dar.

Der Zugang zu analogen, iminosubstituierten Heterodiazinen wurde durch Umsetzung von Hydrazonoylhalogeniden **19** mit entsprechenden Selenoxo- oder Thioxo-Derivaten **20** realisiert ^[23]. Eine weitere variable Synthese für ähnliche 1,3,4-Heterodiazine wird in der Zyklisierung von α -Halogenketonen **21** mit Thio/Selenosemicarbaziden **22** beschrieben ^[18, 24].



Schema 10: Alternative Synthesen für 1,3,4-Thia(Selena)diazine

3.2.1 Spektroskopische Untersuchungen der Heterodiazine

Um die dargestellten Heterodiazine **16-18** mit den bereits bekannten 1,3,4-Thiadiazinen **5** vergleichen zu können, wurden vier Heteroaromaten mit ähnlichen Substitutionsmuster ($R = \text{PMP}$) dargestellt. Die Massenspektren (DEI) der entsprechenden Verbindungen **5e/16a** und **17j/18l** zeigen jeweils charakteristische Fragmentierungsmuster, die vom Chalkogenatom unabhängig sind (Abb.5). Beispielsweise treten in den Heterodiazinen **5/16** die typischen Fragmente für Ar , Ar-NC , Ar-N=C=E , R-N=C=E und in deren Acylderivaten **17/18** für Ar , Ar-NC , R , R-C=O , auf. Abbildung 5, in welcher die roten Linien die bevorzugt gebildeten Molekülfragmente darstellen, gibt einen Überblick über dieses charakteristische Verhalten. Dieses Fragmentierungsmuster ist ebenso auf **5/16** und **17/18** übertragbar und unabhängig von der Natur der Substituenten in R und Ar .

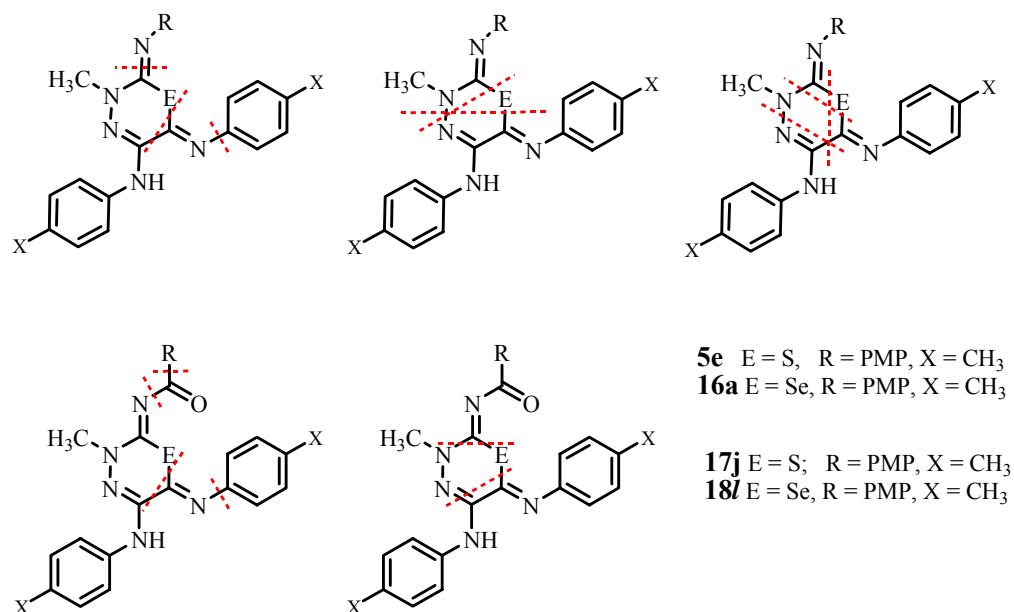


Abb. 5: Fragmentierungsverhalten (DEI) der 1,3,4-Thiadiazine **5/17** und 1,3,4-Selenadiazine **16/18**

Die Ähnlichkeit der Thia/Selenadiazin-Systeme widerspiegelt sich auch in anderen spektroskopischen Daten (Abb. 6). So sind in den UV/VIS-Spektren, vom Chalkogenatom des Heterozyklus unabhängige Bandenlagen zu verzeichnen. Hierbei sind die charakteristischen Banden bei $\lambda \approx 342$ nm / $\lambda \approx 410$ auf die Absorption der Carbonylgruppe und die der Diazadieneinheit zurückzuführen. Im Falle der nicht acylsubstituierten Vertreter **5/16** erscheinen die Absorptionsbanden der Diazadieneinheit bathochrom zu **17/18** verschoben.

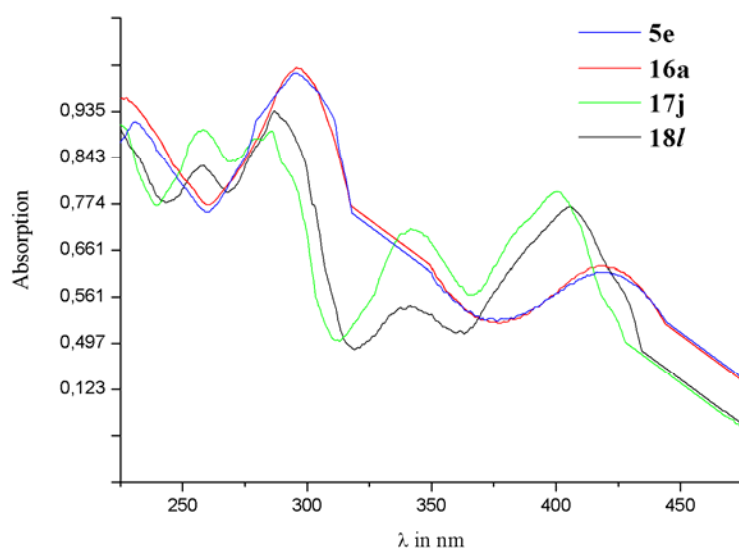


Abb.6: UV/VIS-Spektren der 1,3,4-Thia/Selenadiazine **5-18**

Ein Indikatorsignal im ^1H -NMR ist das der N-Methylgruppe der Δ^2 -1,2-Diazetidine **1** ($\delta_{\text{CH}_3} \approx 2.6$ ppm). Im Vergleich zum Vierring ist dieses in den Produkten der Ringtransformationsreaktion um ca. 1-1.2 ppm zu tieferen Feldern verschoben. Das aromatische NH-Proton ist im ^1H -NMR bei $\delta_{\text{NH}} \approx 8$ ppm detektierbar. Aus den NMR-Daten ergaben sich keine Indizien für das Vorliegen weiterer prototroper Formen der semizyklischen Amidine **5-18**.

Die Acylgruppe der Thia- und Selenadiazine **17-18** lässt sich im ^{13}C -NMR ($\delta_{\text{C=O}} = 170$ -190 ppm) gut detektieren. Die Signale der Carbonylgruppen der alkylsubstituierten Derivate sind hierbei im Vergleich zu den arylsubstituierten Verbindungen um ca. 10 ppm zu tieferen Feldern verschoben.

^{77}Se , eines von sechs stabilen, natürlich vorkommenden Selenisotopen, bietet aufgrund eines Kernspins von $\frac{1}{2}$ die Möglichkeit, NMR-spektroskopische Untersuchungen an selenhaltigen Verbindungen zu betreiben. Im ^{77}Se -NMR der 1,3,4-Selenadiazine **16** und **18** sind zwei Resonanzsignalgruppen bei 500 und 600 ppm für die Ringatome zu verzeichnen (Tabelle 2). Eine direkte Korrelation zwischen der Struktur und der Lage der Selensignale ließ sich jedoch nicht herleiten. Interessanterweise ist bei Aufnahme der protonengekoppelten Spektren teilweise eine Feinaufspaltung ($J \approx 2$ -3 Hz) der Selensignale zu verzeichnen, die bei Messungen unter Protonen-Entkopplung zusammenbricht. Da in den Verbindungen **16** und **18** weder α - noch β -ständige Protonen zum Selen existieren, wurden weitere detaillierte Messungen vorgenommen. Mittels $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -Korrelationsspektroskopie (HMBC) konnte gezeigt werden, dass der Selenkern zu den ortho-Protonen der Arylsubstituenten am N4 koppelt (Abb. 7).

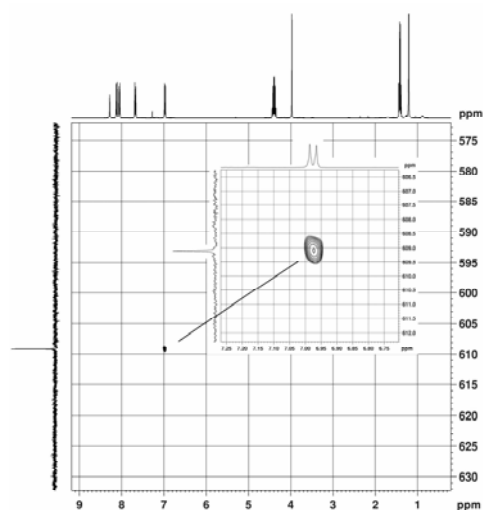


Abb. 7: $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -Korrelationsspektrum von **18i** (Ar = 4- $\text{CO}_2\text{EtC}_6\text{H}_4$; R = *t*-Bu)

Die Möglichkeit, die postulierten Strukturen mittels detaillierter NMR-Untersuchungen (NOESY, COESY, HMBC, HSQC) eindeutig zu belegen, scheiterte aufgrund der Häufung von Heteroatomen im zentralen Ringsystem. Zum endgültigen Strukturbeweis wurden exemplarisch die Festkörperstrukturen von **17g** und **18j** (Ar = Tol; R = Ph₂CH-) mittels Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert (Abb. 8).

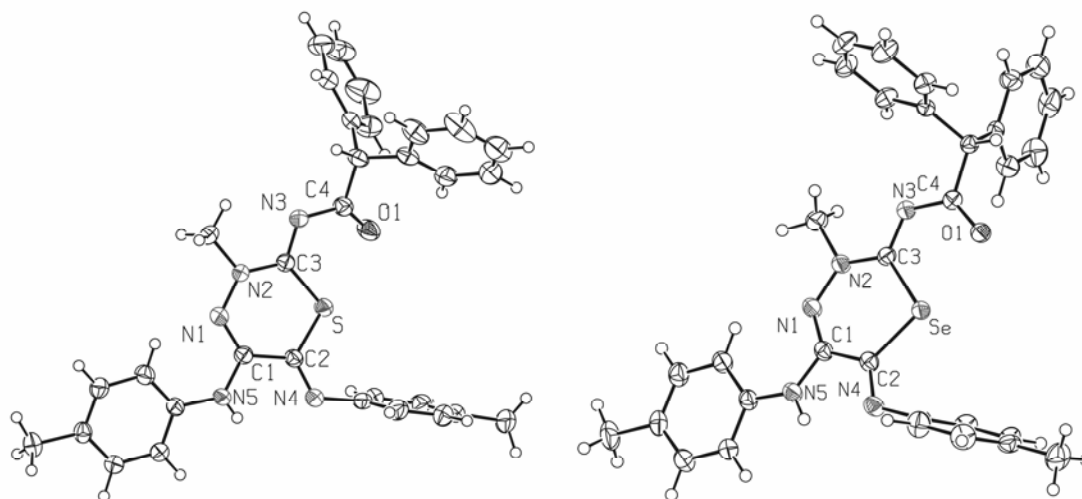


Abb. 8: Festkörperstrukturen von **17g** und **18j**

Sowohl in den Thia-, wie auch in den Selenadiazinen ist das NH-Proton exozyklisch am N5 fixiert und bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum N4 (**17g** = 2.298 Å, **18j** = 2.156 Å). Die aromatischen Substituenten am N5 und die Carbonylgruppe des Acylrestes am N3 sind durch Konjugation coplanar, wohingegen die aromatischen Reste am N4 orthogonal zu der Molekülebene des zentralen Heterozyklus stehen. Die 1,3,4-Thiadiazine **17** zeigen eine leicht verdrillte Wannenkonformation, hingegen weisen die 1,3,4-Selenadiazine **18** eine quasi-planare Konformation auf. Eine weitere Betrachtung der strukturbestimmenden Bindungslängen in **17** und **18** zeigt, dass sich diese am besten durch Einfach- und Doppelbindungshybride beschreiben lassen. So sind tendenziell alle Einfachbindungen C-C, C-N, C-E und N-N kürzer und die C=N Bindungslängen länger als die erwarteten klassischen Werte ^[25]. Die Bindungswinkel der Ringatome werden maßgeblich durch die Chalkogene bestimmt. So weisen die Winkel von N2-C3-E, E-C2-C1 und C1-N1-N2 annähernd 120° auf. Hingegen zeigen, bedingt durch die kleinen Ringwinkel von C3-E-C2 (**17g** = 101.93°, **18j** = 97.72°), die Winkel von C1-C2-N1 und N1-N2-C3 eine Aufweitung bis zu 130.59° auf.

Die Acylgruppe weist eine *cis*-ständige Anordnung in Bezug zum Chalkogenatom auf. Bei Betrachtung der Atomabstände zwischen den Chalkogenen E und dem Sauerstoffatom O1 der Acyleinheit (d_{EO1} : **17g** = 2.603 Å, **18j** = 2.560 Å) fällt auf, dass diese kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien sind.

Eine mögliche Erklärung für derartige Wechselwirkungen der Chalkogenzentren, aus welchen diese Abstandsverkürzungen resultieren, bietet das einfache $p \rightarrow \sigma^*$ Modell. Hierbei kommt es zu räumlichen Orbitalwechselwirkungen (Hyperkonjugation) zwischen dem freien Elektronenpaar eines Donoratoms, welches in diesem Fall das besetzte p-Orbital des Sauerstoffs O1 ist, mit einem entsprechend ausgerichteten unbesetzten σ^* -Orbital der weicheren Chalkogenatome (S/Se) [26, 27].

Neuere theoretische Studien zu diesen „noncovalent chalcogen interactions“ wurden von BLEIHOLDER im Jahr 2007 durchgeführt [27]. In diesen Studien wurde mittels DFT-Berechnungen die energetische Art der Wechselwirkungen solcher Hyperkonjugationseffekte der Chalkogenatome untersucht. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass sich derartige Wechselwirkungen aus der Summe von mehreren elektrostatischen, sterischen und elektronischen Energiebeträgen beschreiben lassen. In Anlehnung an diese Untersuchungen sollten sowohl elektrostatische, als auch räumliche Hyperkonjugationseffekte einen wichtigen Beitrag zu den „noncovalent chalcogen interactions“ in den akzeptorsubstituierten Systemen **17-18** liefern. Aufgrund dieser interessanten Literaturergebnisse, wurden auch die hier dargestellten Systeme bezüglich möglicher Wechselwirkungen untersucht.

In Kooperation mit WESTON wurden mittels semiempirischer quantenchemischer Berechnungen (TPSS(RI)/def2-TZVP) die geometrischen Strukturen der Modellsysteme **17a**, **17a'** und **18a** optimiert (Tab. 3). Hierbei wurden sowohl die *cis*- als auch die dazugehörigen *trans*-Isomere der Heterodiazine **17-18** berechnet und ihre relative Energie ΔE miteinander verglichen. Eine abschließende Analyse der Wellenfunktionen der Molekülorbitale mittels einer NBO-Analyse auf dem DFT-Niveau B3LYP/6-31++G(d,p) sollte Aufschluss über lokalisierte Bindungorbitale und weitere energetische Effekte in diesen Systemen geben [15].

Im Einklang mit den experimentellen Daten sind die *cis*-Isomere mit $\Delta E = 33.9$ kJ/mol für **17a_{cis}** (S) und 41.8 kJ/mol für **18a_{cis}** (Se) energetisch eindeutig bevorzugt. Neben dieser energetischen Stabilisierung der *cis*-Isomere sind jedoch besonders in den *trans*-Isomeren weitere Wechselwirkungen mit zu berücksichtigen. In Folge der Torsion der Carbonylgruppe

in die *trans*-Konformation kommt es zu einer Abweichung des idealen Diederwinkels von 180° und zu repulsiven Wechselwirkungen der Substituenten am C4 mit dem Chalkogenatom. Folglich ist eine direkte energetische Bestimmung der intramolekularen Chalkogen-Wechselwirkungen aus diesen Energiewerten nicht möglich, da diese zusätzlichen sterischen Effekte einen deutlichen Einfluss auf die gefundenen Minima und deren Energiewerte haben. Im Gegensatz zu wachsenden Kovalenzradien der Homologen vom Schwefel hin zum Selen, steht der Befund, dass die Bindungslängen d_{EO1} in den Modellsystemen **17_{cis}**-**18_{cis}** annähernd konstant bleiben und ist mit einer Zunahme der Chalkogen-Wechselwirkungen zu erklären.

Eine Möglichkeit diese Wechselwirkung nachzuweisen ist die NBO-Analyse, welche von BLEIHOLDER bereits verwendet wurde ^[27]. Diese kann zu der Bestimmung von Hyperkonjugationseffekten ($E_{p \rightarrow \sigma^*}$) und der Delokalisierungsenergie ($E_\pi = \pi_{C3=N3} \rightarrow \pi^*_{C4=O1} \leftrightarrow \pi_{C4=O1} \rightarrow \pi^*_{C3=N3}$) verwendet werden, erlaubt aber nur qualitative Aussagen. So sind in diesen Systemen neben den attraktiven auch die bereits erwähnten repulsiven energetischen Einflüsse, welche die Delokalisierungsenergie des π -Systems vermindern, mit zu berücksichtigen. Die Stärke dieser repulsiven Wechselwirkungen ist von der Größe der Substituenten R abhängig. Dies zeigt sich bei einer steigenden E_π mit kleiner werden Substituenten, wie etwa der hypothetischen Formylgruppe (**17a'**).

Generell ist dennoch erkenntlich, dass die hyperkonjugativen Chalkogenen-Wechselwirkungen ($E_{p \rightarrow \sigma^*}$) vom Schwefel (**17_{cis}** 28 kJ/mol) zum Selen (**18_{cis}** 50 kJ/mol) zunehmen. Die nachfolgende Abbildung zeigt exemplarisch ein Molekülorbital von **17a_{cis}**, in dem attraktive Wechselwirkungen zwischen den Chalkogenzentren Schwefel (gelb) und Sauerstoff (rot) vorliegen.

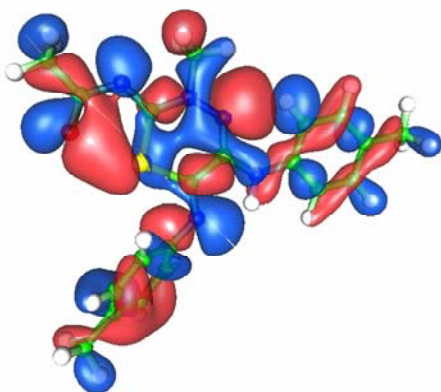
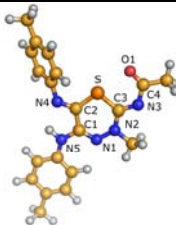
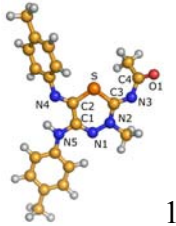
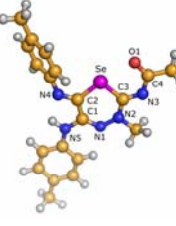

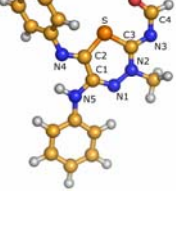
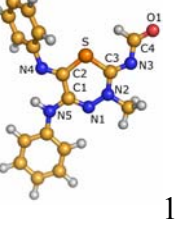


Abb. 9: Darstellung eines Molekülorbitals mit attraktiven Orbitalwechselwirkungen

Tabelle 3:

Strukturelle und energetische Daten der ber. Modellsysteme [TPSS(RI)/TZVP// B3LYP/6-31++G(d,p)]^[15]

	E	$\Delta E^a)$	$\delta^b)$	$d_{E-O1}^c)$	$E_{p \rightarrow \sigma^*}^d)$	$E_{\pi}^e)$
 17a _{cis}	S	0.0	0.2	2.535	28	129
 17a _{trans}	S	33.9	139.7	-	-	65
 18a _{cis}	Se	0.	0.0	2.516	50	151
 18a _{trans}	Se	41.8	114.4	-	-	16
 17a' _{cis}	S	0.	0.3	2.572	25	149
 17a' _{trans}	S	18.9	166.9	-	-	124

a) Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Isomer (kJ/mol). b) δ Optimale O1-C4-N4-C3 Diederwinkel (°).c) Atomabstand zwischen E-O1(Å). d) Energie (NBO) für die $p \rightarrow \sigma^*$ hyperkonjugative Wechselwirkungen (kJ/mol). e) Delokalisierungsenergie (NBO) für die $\pi_{C3=N3} \rightarrow \pi^*_{C4=O1} \leftrightarrow \pi_{C4=O1} \rightarrow \pi^*_{C3=N3}$ Wechselwirkungen (kJ/mol)

3.3 Abschließende Mechanistische Untersuchungen

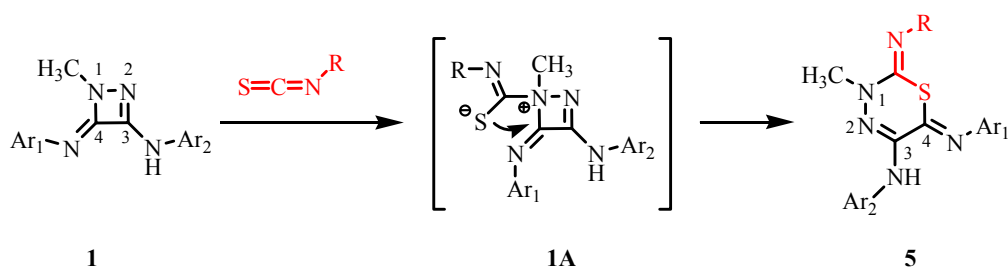
3.3.1 Theoretische Betrachtungen der Reaktion mit „weichen“ Heterocumulenen

Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit war es, detaillierte Kenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Ringtransmutationsreaktionen der Δ^2 -1,2-Diazetidine **1** mit Heterocumulenen zu erhalten. Aus den experimentellen Befunden ist eine eindeutige Bildungstendenz der Transformationsprodukte in Abhängigkeit von der Elektrophilie der homologen Isocyanate R-NCE (E = O, S, Se) zu erkennen.

So reagieren die Diazetidine **1** wie bereits erwähnt, mit Isocyanaten zu semizyklischen Harnstoffen **4**. Mit steigendem Kovalenzradius des Chalkogenatoms im Heterocumulenen, welcher mit einer Zunahme der Polarisierbarkeit dieses Atoms einhergeht, ist eine drastische Änderung in der Reaktivität zu verzeichnen. So resultieren aus der Reaktion mit den „weichen Elektrophilen“ - Isothiocyanaten und Isoselenocyanaten - die ringtransformierten Thia/Selenadiazine als thermodynamisch stabile Produkte. Besonderes Augenmerk bei den mechanistischen Untersuchungen lag auf der Reaktion von **1** mit den Isothiocyanaten.

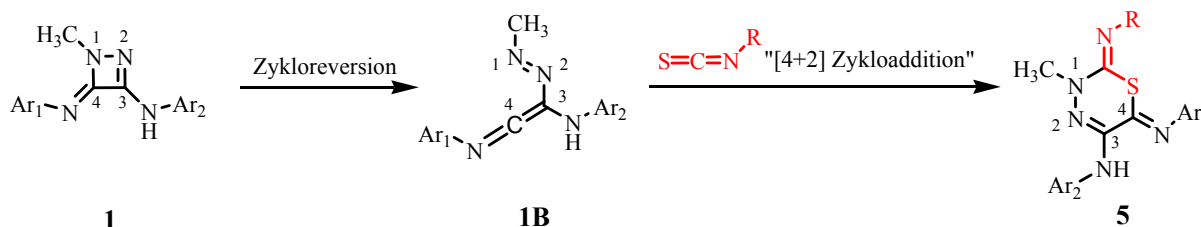
Aus den Reaktivitätsmustern, Sollbruchstellen und Bindungsbildungstendenzen der Edukte ergeben sich drei mögliche Reaktionsmechanismen für die Ringtransformation.

Erstens ist ein polarer Mechanismus denkbar (Weg A). Dieser Reaktionsweg führt im ersten Schritt zu einer Quaternisierung des alkylierten Stickstoffatoms N1 und somit zu einem dipolaren Intermediat (**1A**). Die darauf folgende Insertion des nucleophilen „Thiolat-Schwefels“ in die Iminobindung führt zu dem 1,3,4-Thiadiazin **5** (Schema 11).



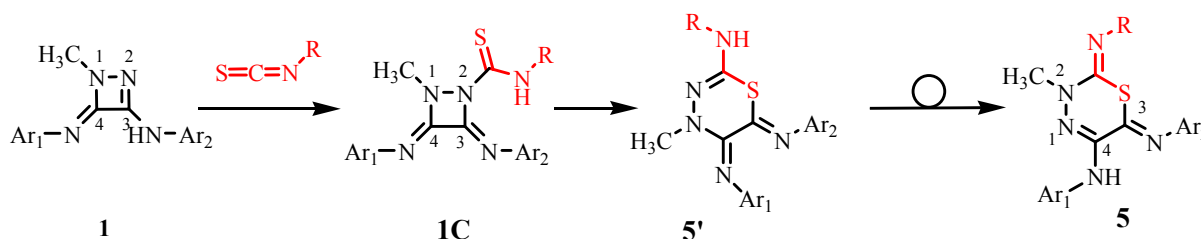
Schema 11: „Weg A“ Möglicher Bildungsmechanismus von **5** über ein dipolares Intermediat **1A**

Eine Zyklereversion der Δ^2 -1,2-Diazetidine unter Bildung eines Ketenimin-Intermediates (**1B**), welches mit der C=S-Bindung des Isothiocyanates in einer Diels-Alder-ähnlichen [4+2]-Zykloaddition **5** das Produkt liefert, stellt einen plausiblen „Weg B“ dar (Schema 12) [28].



Schema 12: „Weg B“ Bildungsmechanismus von **5** über ein Ketenimin-Intermediat **1B**

Ein formal der Reaktion der Isocyanate analoger „Weg C“, welcher über ein semizyklisches Thioharnstoffderivat (**1C**) verläuft, vermag ebenfalls die Bildungsreaktion von **5** einzuleiten (Schema 13). Hierbei addiert das Isothiocyanat zuerst am nucleophileren N2-Stickstoff unter Ausbildung von **1C**. Aus einer sich anschließenden Insertion des Schwefels in die Iminbindung an C3 resultiert ein regioisomeres Thiadiazin **5'**, welches sich anschließend in **5**, das thermodynamisch begünstigt ist, umlagert. Derartige Isomerisierungen können durch Dimroth-Umlagerungen, oder aber sigmatrope Verschiebungen von funktionellen Gruppen hervorgerufen werden. Eine quantenchemische Abschätzung der beiden Regioisomere **5** und **5'** ergab, dass **5** um ca. 54 kJ/mol gegenüber **5'** bevorzugt ist, was gleichzeitig die Triebkraft für eine derartige Umlagerung darstellen könnte [29].



Schema 13: „Weg c“ Möglicher Bildungsmechanismus von **5** über einen Thioharnstoff **1C** und anschließender Umlagerung

Erste Resultate quantenchemischer Rechnungen (B3LYP/6-31+G(d,p)) zeigten, dass seitens des Energieprofils die Reaktionswege A und B möglich sind, doch konnte keiner der beiden Reaktionspfade präferiert werden (Abb. 11, schwarzes Energieprofil) [9].

Für einen elektrophilen Angriff, des als Modellkomponente gewählten Methylisothiocyanates an **1**, wäre für das Additionsprodukt **1A** eine höhere Energie T_{AD} notwendig als für eine

thermisch induzierte Zyklareversion T_{RO} unter Bildung von **1B**. Allerdings würde die Aktivierungsenergie einer Diels-Alder-ähnlichen [4+2]-Zykloaddition T_{DA} die Aktivierungsbarriere für die Insertion des Schwefels in die Iminbindung T_{INS} übersteigen.

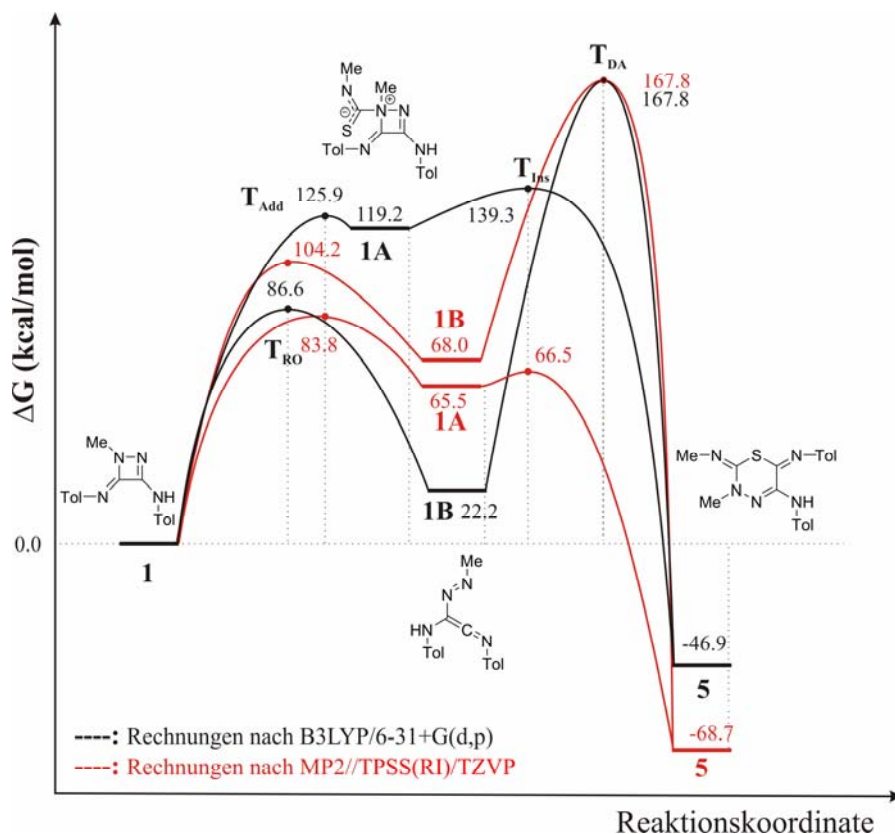


Abb. 10: Berechnete Reaktionskoordinate für die Ringtransformation von **5** (TPSS(RI)/TZVP // B3LYP/6-31+G(d,p)), Gibb'sche Freie Energiewerte in kJ/mol ^[17].

Ein methodisches Problem der der Dichtefunktionaltheorie offenbart sich bei Berechnungen von Systemen, in denen so genannte „Schwache Wechselwirkungen“ zwischen Atomgruppierungen auftreten ^[30]. So werden intermolekulare (Wasserstoffbrückenbindungen) - aber auch intramolekulare Wechselwirkungen (van der Waals WW, π -Stacking) mit den DFT-Modellen, wie etwa B3LYP, nicht hinreichend berücksichtigt. Folglich sind die berechneten Energiewerte in Systemen, in denen solche „noncovalent bonding interactions“ eine Rolle spielen, meist fehlerbehaftet.

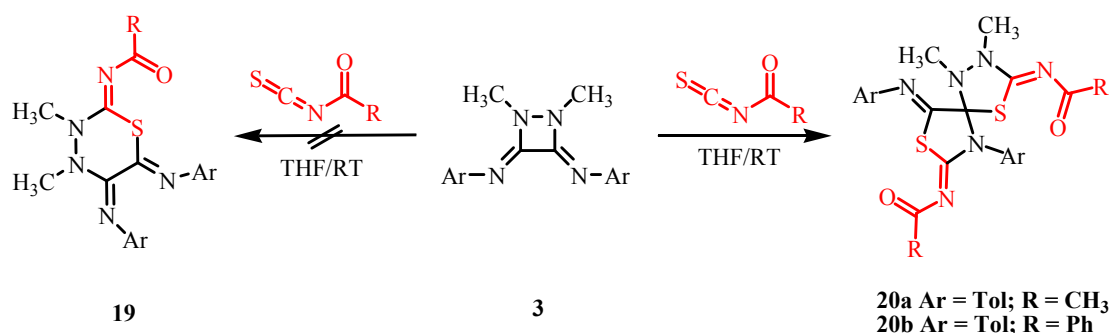
Unter diesen Aspekten wurden die beiden ursprünglich postulierten Reaktionswege A und B, wie auch der „Weg C“ mit einer neueren theoretischen Methode (TPSS(RI)/TZVP), welche mögliche van der Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt, an den Modellsystemen von ZAHN und KLUGE untersucht (Abb.10, rotes Energieprofil, Abb. 13). Hierfür wurden die Geometrien der beiden „reaktiven Isomere“ des Diazetins **1a** (**1a_I**, **1a_{II}**, Abb. 3, S.10)

optimiert und anschließend die energetische Lage der Additionsprodukte (**1A**, **1C**; Abb. 13), des Ketenimins (**1B**, Abb. 12) und der dazugehörigen Übergangszustände verglichen^[17].

Das Energieprofil für den Reaktionsweg B bleibt nahezu unverändert. Hingegen werden im polaren „Weg A“ sowohl die energetische Lage des Intermediates **1A** um 14 kcal/mol, als auch die Aktivierungsenergie für **T_{INS}** um 16 kcal/mol deutlich gesenkt (Abb.11, rotes Energieprofil). Nach diesen Ergebnissen wird der „Weg B“ zunehmend unwahrscheinlicher.

Im Einklang mit diesen Befunden steht, dass trotz intensiver Bemühungen kein spektroskopischer Beweis für das Auftreten eines Ketenimins als Intermediat **1B** erbracht werden konnte. Thermolyseversuche der Vierringheterozyklen führten zu Vielkomponenten-Gemischen nicht analysierbarer Zersetzungsprodukte. Da die postulierten Ketenimine charakteristische Absorptionsbanden im IR-Bereich erwarten ließen, wurden auch kurzeitspektroskopische Methoden wie die RAMAN-Spektroskopie eingesetzt. Leider konnte auch mittels dieser Methode kein Beweis für die Existenz von **1B** erbracht werden.

Eine Übertragung dieser Fragestellung auf das 1,2-Dimethyldiazetidin **3a**, welches aufgrund seiner Struktur keine Zykloreversion erlaubt, erfolgte in weiteren Experimenten. Im scheinbaren Widerspruch zu „Weg B“ konnte gezeigt werden, dass die elektrophile Ringöffnung von **3a** mit reaktiven Acylisothiocyanaten möglich ist^[9b]. Jedoch werden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht die dialkylsubstituierten 1,3,4-Thiadiazine **19** sondern spirozyklische Thiadiazole **20** als Hauptprodukte erhalten. Die Strukturen der als Razemate isolierten, spirozyklischen Thiadizolderivate **20** wurden mittels EA, MS, NMR und RKSA zweifelsfrei bewiesen (Abb. 20).



Schema 14: Bildung spirozyklischer Thiadiazolderivate **20** bei der elektrophilen Ringöffnung von **3**

Charakteristisch für die Derivate **20** ist die chemische Verschiebung des spirozyklischen Kohlenstoffs, welcher bei ca. 97 ppm im ¹³C-NMR absorbiert. Wie auch im Fall der Verbindungsklassen **17-18**, weisen die exozyklischen Acylsubstituenten eine *cis*-Anordnung in Bezug auf die Ringchalkogenatome auf. In Folge der vermutlich ebenfalls

vorhandenen „noncovalent chalcogene interactions“ sind die Schwefel-Sauerstoffabstände (d_{SO} : **20a** = 2.621 Å, 2.526 Å; **20b** = 2.615 Å, 2.585 Å) kürzer als die Summe der van der Waals Radien.

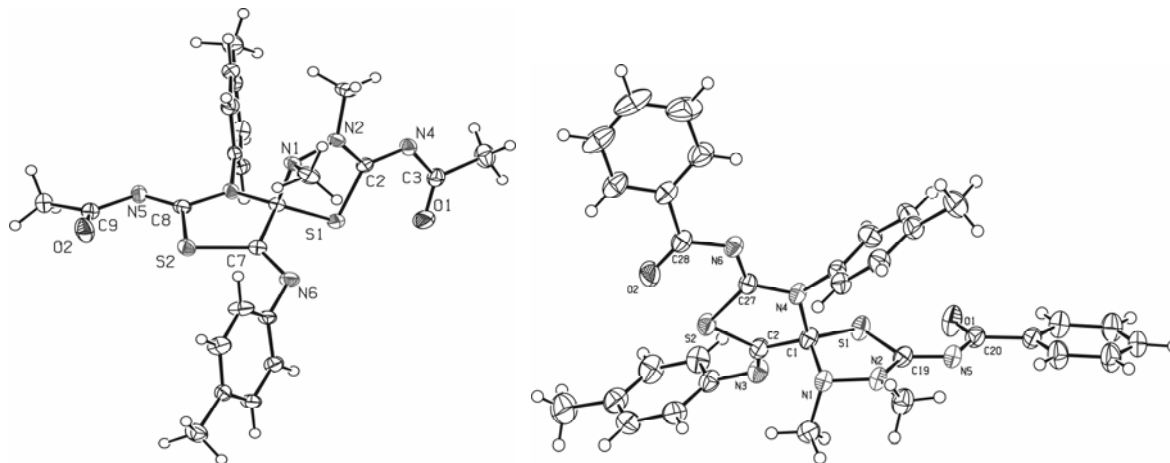


Abb. 11: Festkörperstruktur der spirozyklischen Thiadiazolderivate **20a-b**

Als vorerst einzige Konsequenz aus den hier geschilderten Tatsachen, sowie der zusätzlichen DFT-Berechnungen ist ein Ketenimin als Schlüsselintermediat **1B** auszuschließen.

Für die verbleibenden Reaktionswege A und C werden entweder das Thioharnstoffaddukt **1C** oder aber das quarternisierte Δ^2 -1,2-Diazetin **1A** als Schlüsselintermediate postuliert (Abb. 12).

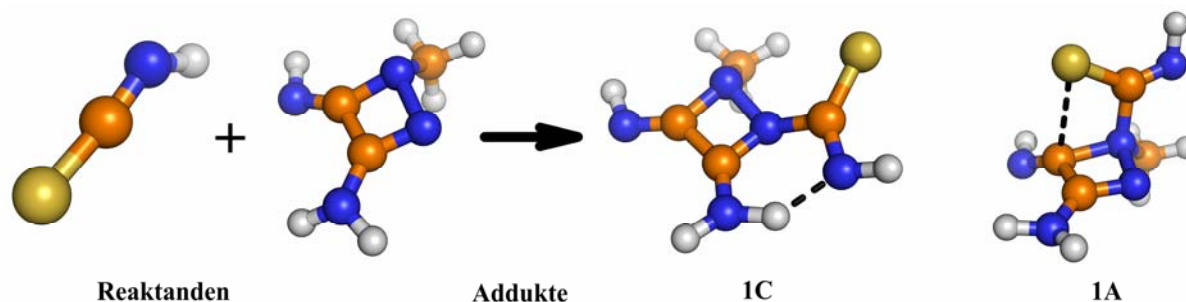


Abb. 12: Postulierte Additionsprodukte der Isothiocyanate an ein Δ^2 -1,2-Diazetinmodellsystem

Um zu Abschätzungen zu gelangen, wurden Methyl- und Acetylisothiocyanat mit **1a** sowohl virtuell als auch synthetisch zur Reaktion gebracht. Abbildung 13 zeigt den energetischen Verlauf der vier möglichen Reaktionen. Hierbei repräsentieren die schwarzen Energieprofile die Reaktion von **1a** mit Methylisothiocyanat, die roten die Umsetzung mit dem Acetylderivat. Sowohl **1C**, als auch die 1,3,4-Thiadiazine **5a** und **17a** sind energetisch gegenüber **1a** bevorzugt. Zusätzlich sind die ringtransformierten Thiadiazine **5** im Vergleich

zu **1C** thermodynamisch begünstigt ^[17]. Bei Betrachtung der Aktivierungsenergien, welche zugleich die energetische Lage der Übergangszustände **T** repräsentieren, wird eine Bevorzugung des polaren „Weg A“ ersichtlich. So erfolgt unter den für die Ringtransformation gewählten Bedingungen (RT) eine zusätzliche kinetische Kontrolle.

Beim Acetylisothiocyanat ist kein Intermediat beteiligt sondern es erfolgt aus dem Übergangszustand **T_{ADIN}** eine sofortige Umlagerung in das entsprechende Thiadiazin **17a**.

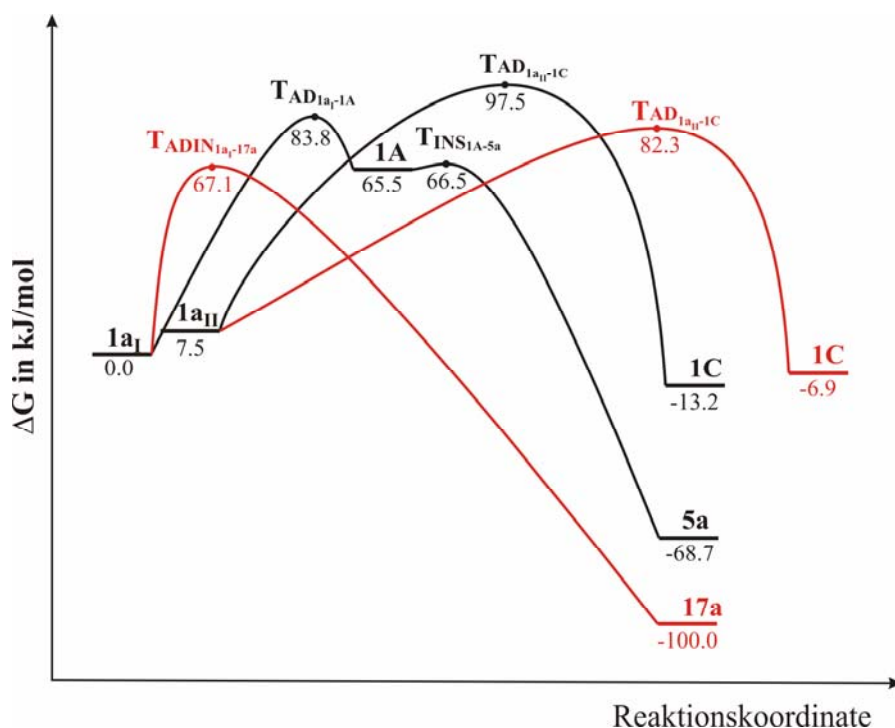
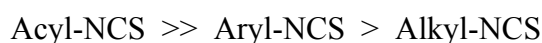


Abb. 13: Energetischer Vergleich der beiden Reaktionswege A und C (TPSS(RI)/TZVP), ΔG in kJ/mol ^[17].

3.3.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Parallel zu den Arbeiten von ZAHN und KLUGE sollten NMR-Experimente weitere Details liefern. Aus den experimentell ermittelten Umsatzgeschwindigkeiten kann die Reaktivität der Isothiocyanate wie folgt abgeschätzt werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit aliphatischer Isothiocyanate bot somit die Möglichkeit, diese Reaktionen NMR-spektroskopisch zu verfolgen und Aussagen zur Kinetik zu erhalten. Wie

sich aufzeigen ließ, liefern die Reaktionen von Methyl-, *i*-Propyl- und Benzylisothiocyanat mit **1a** quantitativ die ringtransformierten 1,3,4-Thiadiazine **5a, c/d**.

Bei hinreichender Auflösung der NMR-Signale können die Konzentrationsänderungen der beteiligten Reaktionskomponenten zeitlich verfolgt werden. Aufgrund der Reaktivität der Isothiocyanate wie auch der begrenzten Stabilität von **1**, wurden Einwaagen mittels einer Analysenwaage (SATORIUS MICRO) zeitnah getätigt und anschließend die Probe in einem verschließbaren NMR-Röhrchen gemessen. Die Messungen wurden in getrocknetem THF- d_8 mit Tribrombenzol als internen Standard vorgenommen. Eine Blindprobe zeigte über die betrachtete Reaktionszeit erwartungsgemäß keine Veränderungen der Δ^2 -1,2-Diazetidine. Um die synthetischen Bedingungen möglichst genau zu reproduzieren, wurde in den NMR-Experimenten eine Konzentration von 0,04 mol/l angestrebt und bei einer Temperatur von 26.85°C (300K) gearbeitet. Mit Hilfe der so eingestellten Reaktionsparameter konnten die kinetischen Untersuchungen an der Modellverbindung **1a** durchgeführt werden.

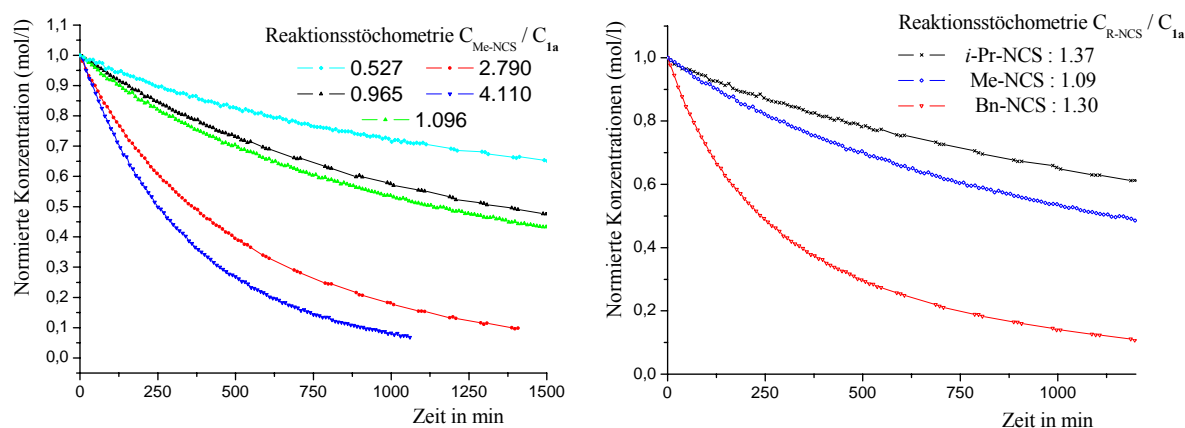


Abb. 14: links: Abhängigkeit der Umsätze von der Konzentration der Isothiocyanate
rechts: Abhängigkeit der Umsätze von der Isothiocyanatkomponente

Die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Verläufe ergab, dass:

- die Bildungsreaktion für **5** nach einem Reaktionsmechanismus **2. Ordnung** verläuft
- bei vergleichbarer C_{1a} eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender C_{R-NCS} erfolgt (Abb. 14 links, Tab. 4)
- die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe der aliphatischen Isothiocyanate von: i -Pr-NCS < Me-NCS < Bn-NCS ansteigt (Abb. 14 rechts, Tab. 4)
- mit steigender C_{R-NCS} die Geschwindigkeitskonstante k gegen einen Grenzwert konvergiert.

Die Methode der Anfangssteigung bietet die Möglichkeit, die Reaktionsordnung für eine Einzelkomponente zu bestimmen. Es werden die Konzentrationen aller übrigen Reaktionspartner konstant gehalten und die Geschwindigkeitskonstante k zu Beginn der Reaktion graphisch bestimmt. Die Auftragung von $\ln k$ gegen $\ln C_0$ liefert eine Gerade, deren Anstieg die Reaktionsordnung bezüglich der variablen Teilkomponente ist ^[31].

Für die untersuchten Reaktionen konnte so eine Teilreaktionsordnung von jeweils eins bezüglich der beiden Teilkomponenten experimentell bestätigt werden.

Tabelle 4: Stöchiometrieverhältnisse der Reaktanden und die experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k (*kursive Werte* vermutlich fehlerbehaftet)

R-NCS	Stöchiometrie C_{R-NCS}/C_{1a}	C_{R-NCS} [mol/l]	C_{1a} [mol/l]	k	R^2	CD- Anhang
Me-NCS Produkt 5a	<i>0,527</i>	<i>0,0208</i>	<i>0,0394</i>	<i>0,015359</i>	<i>0,9994</i>	Kin06
	0,965	0,0382	0,0396	0,009273	0,9998	Kin09
	1,050	0,0415	0,0395	0,011508	0,9991	Kin04
	1,096	0,0430	0,0392	0,011618	0,9986	Kin05
	2,793	0,1110	0,0397	0,019371	0,9998	Kin08
	4,114	0,1626	0,0395	0,018454	0,9997	Kin07
	<i>1,266</i>	<i>0,1286</i>	<i>0,1015</i>	<i>0,028325</i>	<i>0,9869</i>	Kin17
	2,400	0,1728	0,0720	0,018610	0,9999	Kin16
	4,520	0,1463	0,0324	0,018719	0,9998	Kin15
<i>i</i> Pr-NCS Produkt 5c	1,370	0,0538	0,0393	0,010692	0,9951	Kin12
	1,918	0,0891	0,0465	0,010297	0,9863	Kin01
Bn-NCS Produkt 5d	0,774	0,0308	0,0398	0,073621	0,9990	Kin11
	1,303	0,0479	0,0368	0,082829	0,9995	Kin10
	1,841	0,0880	0,0478	0,077929	0,9945	Kin02

3.3.3 Weitere Untersuchungen der Reaktion mit Heterocumulenen

Ein letzter Beweis, welcher Aufschluss über die Präferenz der Acylierungsreaktion gibt, wird bei der Umsetzung von **1o** mit den Heterocumulenen gefunden. Schlüssel war hierbei die NMR-spektroskopische Differenzierung der beiden aromatischen Substituenten Ar_1 und Ar_2 .

Aufgrund der Regiochemie der Transformationsprodukte sollten Rückschlüsse auf den Ort der Acylierung (N1 vs. N2) erhältlich sein (Schema 11-13). Eine detaillierte Strukturaufklärung mittels NMR scheiterte jedoch aufgrund des gehäuftten Auftretens von Heteroatomen im zentralen Thiadiazinring. Erst die Festkörperstrukturanalyse von **5f**

erbrachte zweifelsfrei den Beweis, dass der elektrophile Angriff des Isothiocyanates (4-*t*-Bu-C₆H₄-NCS) am alkylierten Stickstoff N1 stattfand (Abb. 15 links).

Ebenso lieferte die Reaktion von **1o** die „unsymmetrischen“ Harnstoffe **4**, welche mittels DC in der Reaktionsmischung detektierbar waren, deren Isolation jedoch scheiterte. Einen indirekten Strukturbeweis für die Regioselektivität der Acylierungsreaktionen liefert schließlich die Umsetzung mit Trifluoracethanhydrid (siehe auch Abschnitt 4.1). Hierbei wurde das 1,3,4-Oxadiazinderivat **7n** erhalten, in welchen der Ringstickstoff N2 acyliert wird (Abb. 15 rechts).

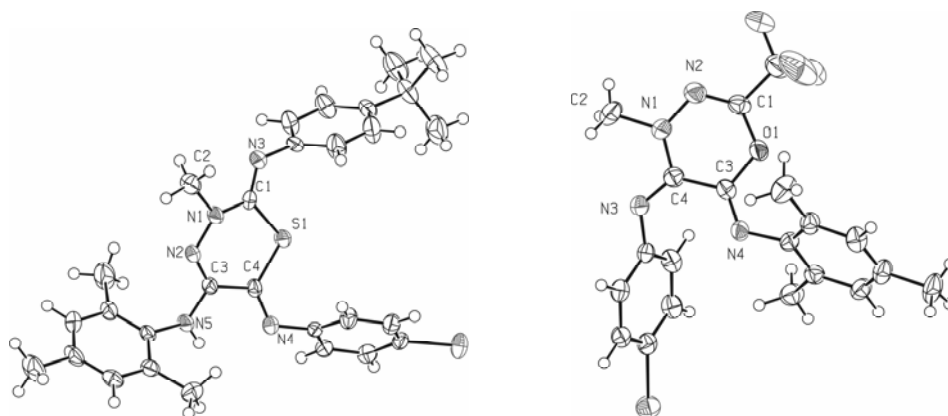
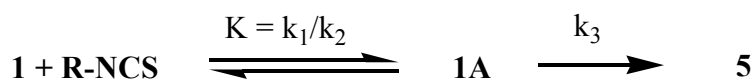


Abb. 15: Festkörperstrukturen der „unsymmetrischen“ Ringtransformationsprodukte **5f** und **7n**

3.3.4 Mechanistische Folgerungen

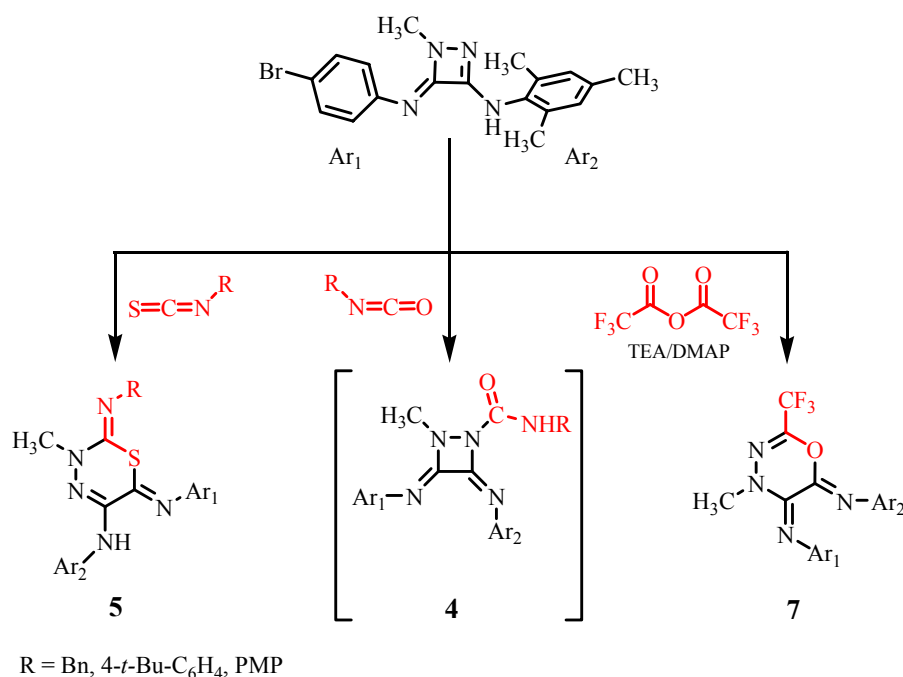
Aus der Summe der theoretischen und experimentellen Daten kann nur eine Folgerung für die Reaktion der Δ^2 -1,2-Diazetins **1** mit „weichen“ Heterocumulenen resultieren:

- Die Bildungsreaktion der 1,3,4-Thiadiazine führt über den polaren „Weg A“



Aufgrund der reaktionskinetischen Daten folgt weiterhin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Bildung des dipolaren Intermediates **1A** ist. Dieses wird aus einem vorgelagerten Gleichgewicht zwischen **1** und R-NCS gebildet und benötigt nur eine minimale Aktivierungsenergie zur finalen Bildung von **5**.

Die Regioselektivität der Acylierungen des „unsymmetrischen“ Δ^2 -1,2-Diazetins **1o** lassen folgende Präferenzen der einzelnen Reaktionen erkennen:



Schema 15: Regiochemie der Hetero-/Acylierungsreaktionen des „unsymmetrischen“ Δ^2 -1,2-Diazetins **1**

3. 4 Testungen der biologischen Aktivität von Heterodiazinen

Die pharmakologische Aktivität einer Reihe verschiedener 1,3,4-Thiadiazine ist bereits bekannt. Neben den Systemen von PFEIFFER ^[19] sind in der Ringposition 5 aromatisch, wie auch heteroaromatisch substituierte Derivate wichtige kardiotonische und antihypertensive Wirkstoffe. Auch werden weiteren 1,3,4-Thiadiazinen spasmolytische und antineoplastische Effekte, wie auch Inhibitoreigenschaften für verschiedene Enzyme zugeschrieben. Die hier beschriebenen Heterodiazine weisen alle Eigenschaften auf, die für eine biologische Aktivität erforderlich sind. So sind in diesen Systemen sowohl hydrophile und lipophile Zentren als auch Koordinationsstellen für Metallionen vorhanden.

In Kooperation mit der Fakultät für Pharmazie der Karls-Universität in Hradec Kralove (CZ) wurden die synthetisierten Δ^2 -1,2-Diazetine **1**, die Thiadiazine **5/17** und Selenadiazine **16/18** auf ihre Wirkung gegenüber den bakteriellen Tuberkulosestämmen *M. tuberculosis*, *M. avium* und *M. kansasii* getestet. Die Testungen ergaben jedoch nur eine geringe (**1**) oder fast keine Wirkung (**5**, **16-18**) gegen diese Stämme (Referenz: INH).

3.5 Folgechemie der 1,3,4-Thia/Selenadiazine

Eine mögliche Erklärung für die schlechten Testergebnisse könnte in der hohen Lipophilie der Heterozyklen, hauptsächlich hervorgerufen durch die aromatischen Substituenten, begründet sein. Durch eine Änderung des Polaritätsmusters in Form einer gezielten Modifikation der Arylamino-/Iminoeinheiten, beispielsweise durch eine partielle Hydrolyse, bestünde dennoch die Möglichkeit, biologische Aktivitäten zu erzielen. Darüber hinaus sollten sich die hier vorgestellten Schwefel- und Selenheterozyklen für eine Vielzahl von interessanten Folgereaktionen, beispielsweise für diverse Ringkontraktionen eignen ^[18]. Die in den Systemen **5** sowie **16-18** vorliegenden Iminostrukturen können als Heterocarbonylsysteme angesehen werden und bieten Anlass für weitere Modifizierungen.

Folglich bestand ein Ziel in der Darstellung der zugrunde liegenden Oxoderivate. Da beide Iminofunktionen eine unterschiedliche elektronische und sterische Umgebung aufweisen, sind mehrere Regioisomere **21/22** sowie die Dioxoderivate des Typs **23** denkbar ^[7a]. Darüber hinaus könnten auch 1,3-Acylumlagerungen unter Einbeziehung der beiden, unterschiedlichen Iminofunktionen (\rightarrow **24/25**) ablaufen. Diese Dimroth-Umlagerungen sind seit längerer Zeit bekannt und lassen sich thermisch induzieren, oder können unter basischer und saurer Katalyse ablaufen. Diese Umlagerungen wurden vor allem bei Fünf- und Sechsringsheterozyklen studiert und zur Synthese neuartiger Thiocarbonylsysteme genutzt ^[32]. 1,3,4-Thiadiazine wurden schon öfter für weitere Transformationsreaktionen, wie Ringkontraktionen genutzt, wobei die erhaltenen Produkte sowohl eine starke Abhängigkeit bezüglich der Reaktionsbedingungen, als auch bezüglich der Substitutionsmuster aufwiesen. So sind beispielsweise verschieden substituierte Thiazole als Produkte in der Literatur beschrieben ^[18, 24, 33]. Prinzipiell sind analoge 3-Aminothiazolderivate **26** und Thiazolyl-2-hydrazine **27** denkbare Produkte einer Ringkontraktion von **5** und **18**.

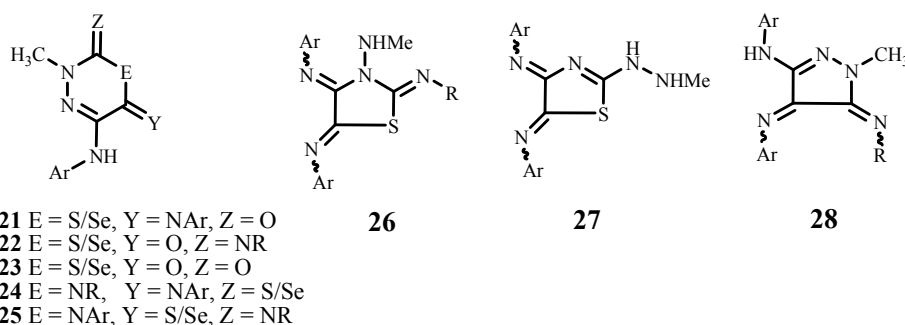
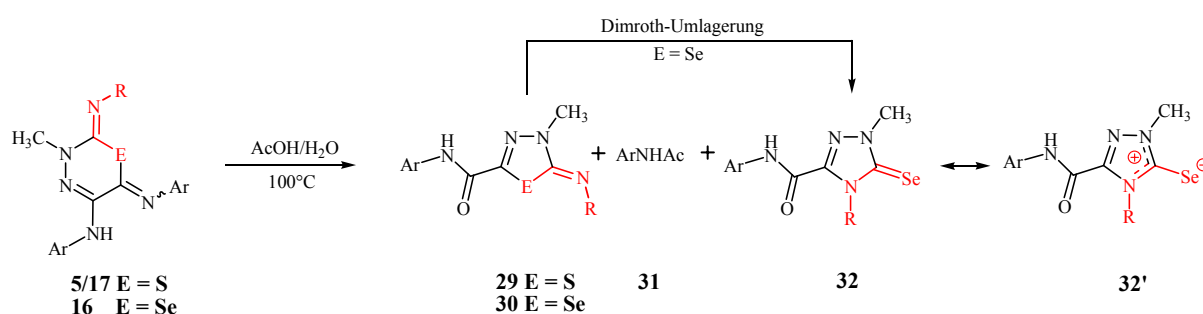


Abb. 16: Denkbare Hydrolyse- und Ringkontraktionsprodukte von **5/17** und **16/18**

Eine weitere Folgereaktion besteht in der Extrusion von Schwefel/Selen und liefert 5-Ringheterozyklen. Diese nützliche Transformation wurde in den Arbeitsgruppen von PFEIFFER und BULKA erfolgreich genutzt, um einen ergiebigen Zugang zu neuartigen Pyrazolderivaten zu schaffen. Interessanterweise laufen diese Reaktionen in alkalischen und sauren Medien ab oder werden mittels Ultraschall oder Phosphanen induziert ^[24e, 32, 34]. Die Systeme in **5** und **16** könnten analog einen Zugang zu Pyrazolderivaten **28** bieten, welche wiederum eine interessante Folgechemie erwarten lassen (Abb. 16).

Überraschender Weise werden bei der Hydrolysereaktion der Thiadiazine **5**, wie auch der Selenadiazine **16** in einem Eisessig/Wasser-Gemisch (10:1) keine der in Abb. 16 aufgeführten Derivate als Hauptprodukte gebildet. Vielmehr gelangt man zu den Thia-/Selenadiazolen **29** und **30**. Diese Reaktion ist grundsätzlich auch auf die saure Hydrolyse in Eisessig oder auf konzentrierte ethanolische Salzsäure übertragbar. Als Beiprodukte entstehen in stöchiometrischer Menge die N-acetylierten aromatischen Amine **31** (Schema 16).

Bislang bekannte Syntheserouten zu analogen 2-iminosubstituierten 1,3,4-Thia-/Selenadiazolen führen zumeist über die reaktiven Hydrazonoylhalogenide, welche als 1,3-dipolare Reagenzien mit verschiedenen Thio-/Selenocarbonylverbindungen zur Reaktion gebracht werden ^[35]. Aktuelle Beispiele stammen von FIRSOVA die ein 2-Thioxo-1,3-thiazol einsetzen ^[36]. Andere Autoren verwenden zur Darstellung ähnlicher Systeme beispielsweise Dithiocarbamate oder Thiocarbamate als entsprechende Thiocarbonylsubstrate für die Zykloacylierungsreaktionen ^[37].



Schema 16: Saure Hydrolyse der eingesetzten Heterodiazine **5**, **16** und **17**

Die hier beschriebene Reaktion stellt einen prinzipiell neuen Zugang zu 1,3,4-Thiadiazolen und 1,3,4-Selenadiazolen mit definiertem Substituentenmuster dar. Ein Großteil derartiger Heterozyklen ist auf anderem Wege nur schwer oder nicht zugänglich und sollte daher auch aus biologisch-pharmakologischer Sicht Interesse beanspruchen ^[37]. In der Literatur existiert nur eine vergleichbare Ringkontraktion von PETERSEN, in welcher aus

6-Hydroxyiminotetrahydro-1,3,4-thiadiazin-2-thion das 3-Methyl-5-phenyl-1,3,4-thia-diazol-2(3*H*)-thion generiert wird [38].

Um die Anwendbarkeit und Grenzen dieser unter milden Bedingungen ablaufenden Ringkontraktionsreaktion zu untersuchen, wurden verschiedene aliphatisch und aromatisch substituierte Thia- und ferner auch Selenadiazine getestet (Tab. 5). Hierbei stellte sich heraus, dass diese Methode auf eine Vielzahl der eingesetzten Derivate anwendbar ist, die Reaktionszeiten und Ausbeuten aber substratabhängig sind.

Im Fall der blass gelben 1,3,4-Selenadiazolderivate **30** tritt eine weitere Konkurrenzreaktion auf. Hierbei erfolgt unter den gewählten Reaktionsbedingungen besonders leicht eine Dimroth-Umlagerung in deren Verlauf sich schließlich die farblosen Triazol-selenone **32** als weitere Nebenprodukte in ca. 15-20% Ausbeute bilden (Abb. 18, S.37).

Tabelle 5: Überblick über die dargestellten Derivate, die ^{77}Se -chem. Verschiebungen und die erzielten Ausbeuten.

Verb.	E	Ar	R	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm)	Ausb. (%)
29a	S	Tol	Me	—	57
29b	S	Tol	Et	—	97
29c	S	Tol	Bn	—	57
29d	S	Tol	PMP	—	64
29e	S	Tol	Bz	—	40
29f	S	4-BrC ₆ H ₄	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	—	64
30a	Se	Tol	PMP	520.4	55
30b	Se	Tol	4-BrC ₆ H ₄	526.8	43
30c	Se	Tol	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	521.2	67
32a	Se	Tol	PMP	92.3	16
32b	Se	Tol	4-BrC ₆ H ₄	101.7	17
32c	Se	Tol	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	91.7	21

Die Strukturen der Produkte des Typs **29**, **30** und **32** wurden durch EA, MS und NMR-Daten gesichert. Exemplarisch für diese Verbindungsklassen wurden vom Thiadiazolderivat **29b**, Selenadiazolderivat **30a**, wie auch vom Triazol-selenon **32a** Kristallstrukturanalysen angefertigt.

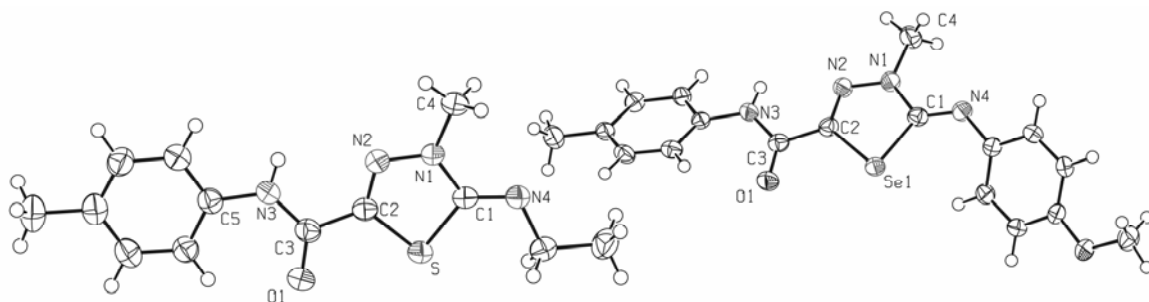


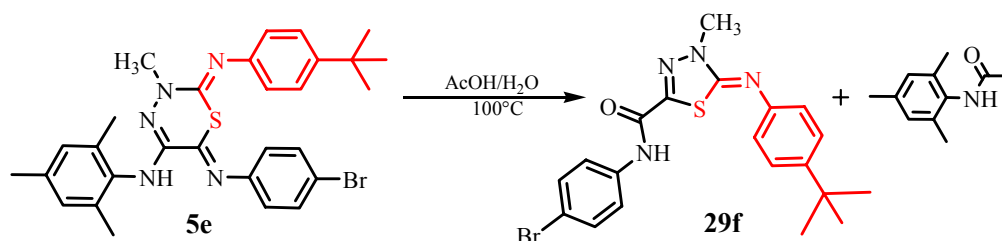
Abb. 17: Festkörperstrukturen des Thiadiazolderivats **29b** und des Selenadiazolderivats **30a**

Wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse von **29b** hervorgeht, weisen sowohl der Carbonylsauerstoff O1 der Amidfunktionalität, wie auch der Iminrest an N4 eine *cis*-Anordnung zum Ringchalkogenatom auf. Sowohl in **29b** als auch **30a** bilden die am N3 exozyklisch gebundenen Wasserstoffatome eine schwache Wasserstoffbrücke zum Ringstickstoffatom N2 (**29b** = 2.421 Å; **30a** = 2.390 Å). Die aromatische Amidgruppe ist mit einem Winkel von ca. 6.5° leicht aus der Ringebene des Thiadiazoles gedreht, wohingegen der Iminrest an N4 in der Molekülebene liegt. Die Bindungswinkel der Ringatome werden, wie auch bei den Thia- und Selenadiazinen, entscheidend durch die C1-E-C2-Winkel geprägt (**29b** = 88.29°; **30b** = 83.83°).

Bei einem Vergleich der ^{13}C -Signale von **30** und **32** ist eine deutliche Tieffeldverschiebung des C-Atoms der C=Se-Gruppe (ca. 170 ppm) im Kontrast zum Kohlenstoff der Se-C=N-Substruktur (ca. 140 ppm) zu verzeichnen. In den entsprechenden ^{77}Se -NMR Spektren sind die Signale der Selenkerne für **30** bei ca. 500 ppm und für **32** bei ca. 100 ppm zu detektieren. Eine Kopplung der orthoständigen aromatischen Protonen zum Selenkern tritt im Gegensatz zu **16/18** nicht auf.

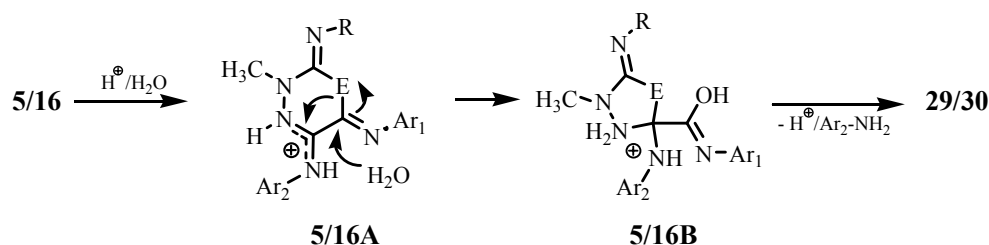
Bei der Betrachtung der Festkörperstruktur von **32** zeigt sich, dass die Bindungslänge der Selenocarbonylbindung C1-Se mit 1.844(5) Å zwischen den klassischen Abständen einer C-Se-Einfach- und einer -Doppelbindung liegt. Ebenso weisen die Bindungsabstände der Ringatome eine partielle Verkürzung auf. Diese Befunde lassen auf eine Resonanzbeteiligung eines mesomeren Selenolats **32'** schließen und stehen im Einklang mit der Literatur. So haben etwa die Arbeitsgruppen von KUMLER und ATHAYDE-FILHO demonstriert, dass diese mesoionischen, ladungsgetrennten Resonanzstrukturen in der Chalkogenreihe besonders bei den schweren Homologen an Bedeutung gewinnen ^[39].

Zum besseren Verständnis der Bildung der Thiadiazole **29** wurde das unsymmetrisch substituierte 1,3,4-Thiadiazin **5e** ($\text{Ar}_1 \neq \text{Ar}_2$) in der Hydrolysereaktion als Substrat eingesetzt. In Folge der Abspaltung der $\text{Ar}_2\text{-NH}_2$ -Einheit (Ar_2 = Mesityl), wurde nur ein Thiadiazol **29f** mit dem 4-BrPh-Substituenten (Ar_1 = 4-BrC₆H₄) als Produkt erhalten (Schema 17).



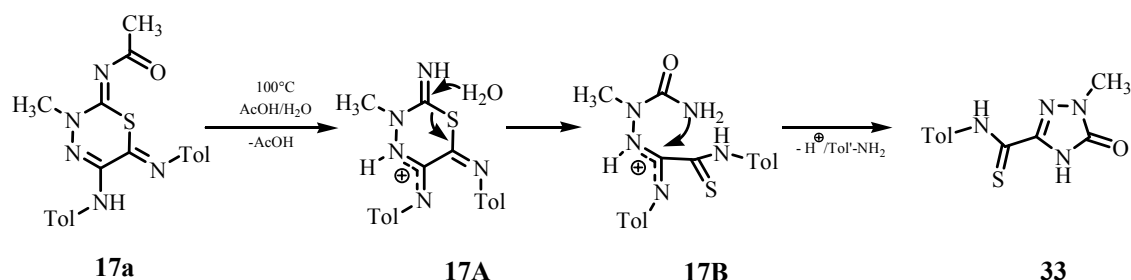
Schema 17: Hydrolyse des unsymmetrisch substituierten Derivats **5e** und **29f**

Diese Beobachtung stützt den folgenden Reaktionsmechanismus. Im Zuge einer Protonierung kommt es zur Bildung des Iminiumsals **5/16A**. Jedoch müssen durch die Häufung von Amino-/Imino- und Amidinsubstrukturen in den Molekülen von **5** und **16** komplexe Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewichte im sauren Medium postuliert werden. Wahrscheinlich kommt dabei dem semizyklischen Iminiumsals **5/16A** eine Schlüsselrolle zu (Schema 18). In diesem greift das Chalkogenatom den nun aktivierten C5-Kohlenstoff an, wobei gleichzeitig Wasser als Nucleophil den Bindungsbruch zwischen C6 und E (*Bis*-Iminoanalogon eines Säureanhydrids) bewirkt. Form **5/16B** stellt ein semizyklisches Aminoal dar, welches durch Protonenkatalyse schnell unter Abspaltung von $\text{H}^+/\text{Ar}_2\text{-NH}_2$ und **29** bzw. **30** zerfällt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird schließlich das aromatische Amin $\text{Ar}_2\text{-NH}_2$ zum Acetylderivat **31** acyliert.



Schema 18: Postulierter Reaktionsmechanismus der sauren Hydrolyse von **5/16-17**

Beispiel **29e** zeigt, dass auch acylsubstituierte Derivate dieser Reaktion zugänglich sind. In diesen Fällen werden jedoch auch weitere Nebenreaktionen beobachtet, die bis dato noch nicht völlig geklärt sind. So kann bei der Reaktion des Acetylderivates **17a** kein Thiadiazol isoliert werden, stattdessen erfolgt eine Konkurrenzreaktion, bei der im Verlauf eines weiteren Hydrolyseschritts **17A** eine Deacylierung folgt. Im Verlaufe einer Ringöffnungs-/Ringschlußsequenz **17B** bildet sich schließlich ein Triazolonderivat **33** mit exozyklischer Thioamidsstruktur in ca. 40% Ausbeute (Schema 19, Abb. 18). Um ein mögliches triazol-analoges Regioisomer von **29e** auszuschließen, wurde neben NMR, MS, EA die Molekülstruktur von diesem zusätzlich durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert. Auch hier ist das bereits beschriebene typische Verhalten der Acylreste erkennbar.



Schema 19: Saure Hydrolyse des eingesetzten Heterodiazines **17a**

Ein Vorteil der hier beschriebenen Methode zur Darstellung der 1,3,4-Thia(Selena)diazole des Typs **29** und **30** liegt zweifelsfrei in der großen Vielfalt der einföhrbaren Funktionalitäten. Bedingt durch die im Zuge einer einfachen Ringtransformation erhältlichen 1,3,4-Thia(Selena)diazine, lassen sich sowohl die Arylreste (Ar) wie auch die Substituenten R in einer beträchtlichen Bandbreite variieren.

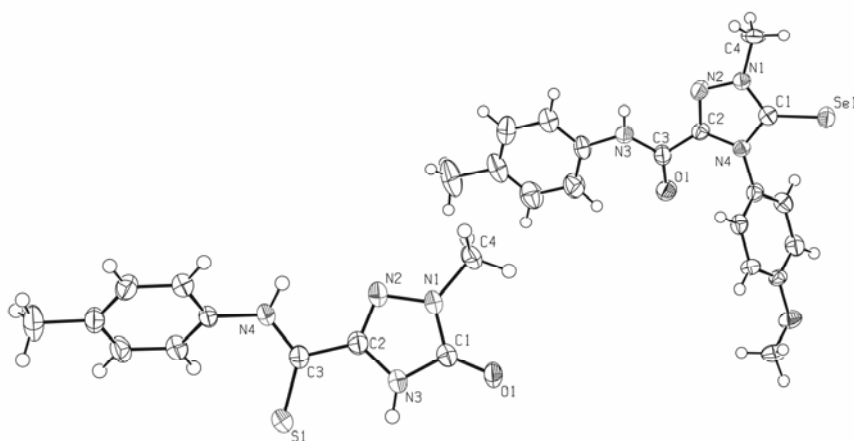


Abb. 18: Festkörperstrukturen der Triazolderivate **33** (l.) und **30a** (r.)

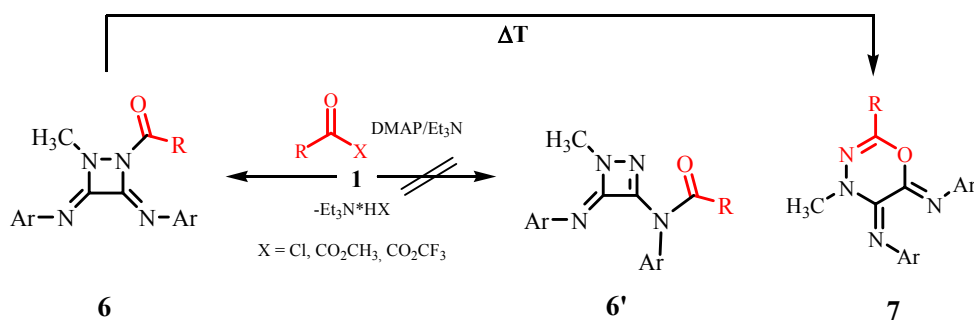
Da die Motivation für diese Hydrolysereaktion der Heterodiazine **5/16-18** in der Steigerung der biologischen Aktivität lag, wurden die hier beschriebenen Derivate wiederum einer biologischen Testung unterzogen. In der Literatur sind bereits pharmakologische Testungen ähnlicher, eine strukturelle Verwandtschaft zeigende Systeme beschrieben. Beispielsweise weisen verschiedene 3-Phenyl-2-N-arylimino-2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazolderivate eine antibakterielle und fungizide Wirkung auf, vermögen aber die von etablierten Verbindungen nicht zu übertreffen^[40]. Erste biologische Tests von **29** zeigen, dass diese Derivate eine Aktivität gegen *M. tuberculosis*, *M. avium* und *M. kansasii* aufweisen, vergleichbar mit der des Referenzstandarts INH. Jedoch stehen zum gegenwärtigen Zeitpunkt detaillierte Testergebnisse noch aus. Eine Anwendbarkeit von **29-30**, aber auch **32-33** gegenüber resistenten bakteriellen und fungiziden Stämmen werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

4. Acylierungsreaktionen der Δ^2 -1,2-Diazetidine

4.1 Acylierungsreaktionen mit Carbonsäurederivaten und Folgechemie

Eine weitere synthetisch verwertbare Reaktion der Δ^2 -1,2-Diazetidine ergibt sich aus der DMAP-katalysierten Acylierung mit Carbonsäureanhydriden/chloriden. Hierbei werden in Abhängigkeit vom eingesetzten Acylierungsreagenz entweder deren N-Acyllderivate **6**, oder die 1,3,4-Oxadiazine **7** als entsprechend ringtransformierte Produkte erhalten (Tab. 6). Eine spektroskopische Differenzierung zwischen **6** und **7** ist aufgrund der typischen Absorptionen der Acylgruppe (IR $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$; ^{13}C -NMR $\approx 170\text{ ppm}$), wie auch der hohen Moleküldynamik von **6**, recht einfach. Beispielsweise liefert die Acetylierung von **1a** mit Essigsäureanhydrid bei 0°C **6a**, wohingegen in der Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid bereits bei -78°C ausschließlich das 1,3,4-Oxadiazin **7h** erhalten wird.

Gerüstumlagerungen von Acetylderivaten der 1,2-Diazetidine sind in der Literatur bereits beschrieben. TAYLOR berichtete über eine sauer katalysierte Umlagerung von N-Acyl-1,2-Diazetidin-3-onen ^[7a, 18, 41]. Von MC-INTYRE wurde über thermische und photochemische Ringtransformationen von Bicyclen mit 1,2-Diazetidinsubstruktur unter anderem auch zu Oxadiazinen berichtet ^[42]. Dagegen existieren nur wenige Literaturdaten für 4*H*-1,3,4-Oxadiazine die zusätzlich eine vicinale Diiminsubstruktur im Molekül aufweisen. Beispielsweise konnten durch Kondensation von N'-Phenylbenzhydrazid mit 2,3-Dichlorchinoxalin und anderen Dichlorheteroaromaten ringfusionierte 4*H*-1,3,4-Oxadiazine ^[43] zugänglich gemacht werden. Der gleiche heterocyclische Grundtyp wurde etwas später im Zuge einer cyclisierenden Acylierungsreaktion ausgehend von hydrazinosubstituierten Chinoxalin-4-oxiden erhalten ^[44].



Schema 20: Acylierungsreaktionen der 1,2-Diazetidine **1** mittels Carbonsäurederivaten

Die Acylierungsreaktion findet regioselektiv am Ringstickstoffatom N2 statt und liefert hohe Produkt-Ausbeuten (Abb. 15, S.30). Ein zweites mögliches Acylierungsprodukt **6'**, in welchem die Acylfunktionalität auf die exozyklische Arylamineinheit übertragen wird, konnte in keiner der Reaktionen isoliert werden (Schema 20). Dieser Befund lässt sich zwanglos unter Zuhilfenahme der DFT-Rechnungen [B3LYP/6-31+G(d,p)] erklären ^[17]. So ist das exozyklische Acylierungsprodukt **6'** um ca. 38 kJ/mol energiereicher als die isolierten Acylderivate **6**. Folglich wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen das thermodynamisch günstigere Produkt gebildet.

Die Acylderivate **6** repräsentieren wiederum metastabile Intermediate. Die thermodynamisch stabileren 1,3,4-Oxadiazine **7** können durch einfaches Erhitzen von **6** in einem hoch siedenden LM wie o-Dichlorbenzol nahezu quantitativ erhalten werden (Schema 20).

Das Beispiel des Trifluormethylderivates **7j** demonstriert, dass akzeptorsubstituierte Intermediate von **6** besonders schnell in die korrespondierenden Oxadiazine **7** umlagern.

Um den Einfluss der Substituenten R auf die Ringumlagerungstendenz abschätzen zu können, wurden weitere, elektronisch inverse Derivate dargestellt und untersucht. Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, steigen die elektronischen, rein induktiven Effekte von **6a** bis hin zu **6d**. Diese Reihe der zunehmend alkylsubstituierten Derivate sollte Aufschluss geben, ob so die Ringumlagerung von **6** zu **7** begünstigt wird.

Tabelle 6: Überblick über die Derivate **6** und **7** und deren Ausbeuten.

Verb. Nr.	Ar ₁	Ar ₂	R ₁ (Schema 1)	R	Ausbeute (%)	Smp. (°C) $\Delta_{fus}H$ (kJ*mol ⁻¹)
6/7a	Tol	Tol	Me	Me	85/>98	94.5/108.5 29.7/ --
6/7b	Tol	Tol	Me	Et	63/>98	100.8/117 33.1/ --
6/7c	Tol	Tol	Me	<i>i</i> -Pr	69/>98	64.3/93-96 21.6/ --
6/7d	Tol	Tol	Me	<i>t</i> -Bu	80/>98	89.9/101.0 19.6/ --
6e	Tol	Tol	Me	OE _t	96	90.4
6/7f	Tol	Tol	Me	NMe ₂	n.d.	104/109
6/7g	Tol	Tol	Me	Tol	72/>98	161/160
7h	Tol	Tol	Me	4-ClC ₆ H ₄	76	138
7i	Tol	Tol	Me	4-NO ₂ C ₆ H ₄	78	192
7j	Tol	Tol	Me	CF ₃	92	119
7k	Tol	Tol	^t Bu	CF ₃	98	88
7l	Mes	Mes	Me	CF ₃	88	168
7m	4- <i>n</i> -BuC ₆ H ₄	4- <i>n</i> -BuC ₆ H ₄	Me	CF ₃	74	39
7n	4-BrC ₆ H ₄	Mes	Me	CF ₃	n.d.	94

Weitere 1,2-Diazetidinderivate für diese Ringtransformation werden bei der DMAP katalysierten Acylierung mit 4-Tolylsäurechlorid (**6g**), Chlorameisensäureethylester (**6e**) und Dimethyl-carbamoylchlorid (**6f**) erhalten.

Hierbei zeigten sich deutlich die Grenzen bezüglich der Reaktivität. So kann man bei einer zügigen Isolierung **6g** noch in der nicht ringtransformierten 1,2-Diazetidinform isolieren. Doch tritt schon bei Raumtemperatur in Lösungen von **6g** eine merkliche Umlagerung zu den entsprechenden Oxadiazinen **7** ein. Im Gegensatz hierzu ist es nicht mehr möglich, die 1,2-Diazetidine von **7h** ($R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$) zu isolieren, diese neigen bereits bei 0°C zur Ringtransformation. Ein weiteres, interessantes Beispiel liefert die Reaktion mit Dimethylcarbamoylchlorid. Das primär erhaltene Derivat **6f** weist die typische Acylgruppe von **6** auf, stellt zugleich ein Bindeglied zu den semizyklischen Harnstoffderivaten **3** dar und kann erfolgreich in das ringtransformierte 1,3,4-Oxadiazin **7f** überführt werden. Hingegen ist es nicht möglich, das Carboxyethylderivat **6e** umzulagern, hier zeigen die DSC Daten eine exotherme Zersetzung bei Temperaturen von ca. 180°C .

Die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter, wie etwa der Aktivierungsenergie von **6a-d**, erfolgte am Institut für Physikalische Chemie durch FLAMMERSHEIM mittels der DSC ^[45]. So konnten mit Hilfe der experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien der exothermen Ringtransformationen von **6** zu **7** die Aktivierungsenergien und Arrheniusparameter bestimmt werden (Tabelle 7).

Die Messungen belegen, dass diese Umlagerungen nach einer Reaktion erster Ordnung ablaufen, was auf einen intramolekularen Reaktionsmechanismus schließen lässt. Ferner zeigt sich, dass die Umlagerungstendenzen der Derivate **6a-d** in keinem linearen Zusammenhang mit den induktiven Effekten stehen. Vielmehr lassen sich die acylierten 1,2-Diazetidine **6** in zwei Klassen einteilen.

Die Derivate **6a-c** können in ihrem Reaktionsverhalten deutlich von **6d** abgegrenzt werden. So sind die Reaktionswärmen von **6a-c** im Rahmen der experimentellen Streuungen gleich. Die Verbindung **6d** hat eine um ca. 10 kJ/mol deutlich höhere Reaktionswärme. Ebenso zeigen **6a-c** im gleichen Solvens ähnliche Aktivierungsparameter und sind somit annähernd gleich reaktiv, wohingegen **6d** sich wieder deutlich abgrenzt. Die Reaktionen der Verbindungen **6b-c** in Xylol weichen von den restlichen Ringtransformationen in Lösung ab.

Diese beginnen nach 1. Ordnung, werden aber bei höheren Umsätzen von zusätzlichen Reaktionen überlagert. Hieraus ergibt sich eine deutlich höhere Reaktionswärme (Tabelle 7, *Kursiv gedruckt*). Die Ringtransformation von **6** ohne Lösungsmittel ist bei den Verbindungen **6b-c** untersucht wurden. Auch hier sind die Reaktionswärmen wegen der Überlagerung des Schmelzens von **6** und der beginnenden Umlagerung etwas stärker fehlerbehaftet als bei den Reaktionen in Lösung. Die Reaktionswärmen sind jedoch im Allgemeinen lösungsmittelunabhängig.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Ergebnisse der DSC-Analysen der Verbindungen **6a-d** in verschiedenen Solventien, Reaktionsenthalpien und Aktivierungsparameter der Arrhenius-Gleichung.

Verb. Nr.		in 1-Acetyl- naphthalin	in o-Dichlor- benzol	in Xylol	ohne Lösungs- mittel
6a	R ₁ = Methyl				
	lg (A / s)	12.33	12.66	13.04	-
	E _A [kJ mol ⁻¹]	109.5	114.8	121.9	-
	$\Delta_r H$ [kJ mol ⁻¹]	37.9 ± 1.0	38.3 ± 0.9	37.9 ± 4.0	
6b	R ₁ = Ethyl				
	lg (A / s)	12.06	12.78	12.53	12.54
	E _A [kJ mol ⁻¹]	107.7	116.3	118.0	115.0
	$\Delta_r H$ [kJ mol ⁻¹]	40.1 ± 2.3	38.9 ± 0.4	47.5 ± 4.5	40.1 ± 0.9
6c	R ₁ = <i>i</i> -Propyl				
	lg (A / s)	12.82	13.16	13.15	13.51
	E _A [kJ mol ⁻¹]	112.8	118.3	121.9	121.7
	$\Delta_r H$ [kJ mol ⁻¹]	39.5 ± 0.5	39.3 ± 0.7	51.3 ± 3.2	37.7 ± 1.1
6d	R ₁ = <i>t</i> -Butyl				
	lg (A / s)	12.73	12.90	12.90	-
	E _A [kJ mol ⁻¹]	100.4	104.3	107.6	-
	$\Delta_r H$ [kJ mol ⁻¹]	51.0 ± 0.6	50.1 ± 2.7	50.2 ± 6.4	-

Betrachtet man für ein- und dieselbe Verbindung die Reaktivität in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, dann findet man grundsätzlich:

1-Acetylnaphthalin ($\epsilon = 2.89D$) > o-Dichlorbenzol ($\epsilon = 2.27D$) \approx lösungsmittelfrei > Xylol ($\epsilon = 0.45D$)

So wird mit steigender Polarität des Solvens eine Abnahme der Aktivierungsenergie beobachtet. Die DSC-Daten zeigen, dass im Fall der Acylderivate **6a-d** die elektronische Natur der Substituenten einen geringen Einfluss auf die Ringtransformationstendenz zu **7** ausüben. Folglich sollten in diesen Systemen sterische Effekte dominieren.

So dürften in **6a-c** Konformere existieren, in welchen sich die Alkylsubstituenten an R und C3 sowie die aromatischen Substituenten an N4 nicht behindern (Abb. 19). Hingegen weist **6d** eine deutliche sterische Überladung auf, in deren Folge Ringspannung zugunsten der Oxadiazine **7** abgebaut wird. Ein weiteres Indiz für dieses Postulat findet man bei einem Vergleich der Diederwinkel (**6a**: C1-C2-N2-N1 = 5.04°; **6d**: C1-C2-N1-N2 = 9.81°) welche eine beträchtlich Verzerrung der Vierringstruktur in **6d** (siehe Anhang) signalisieren.

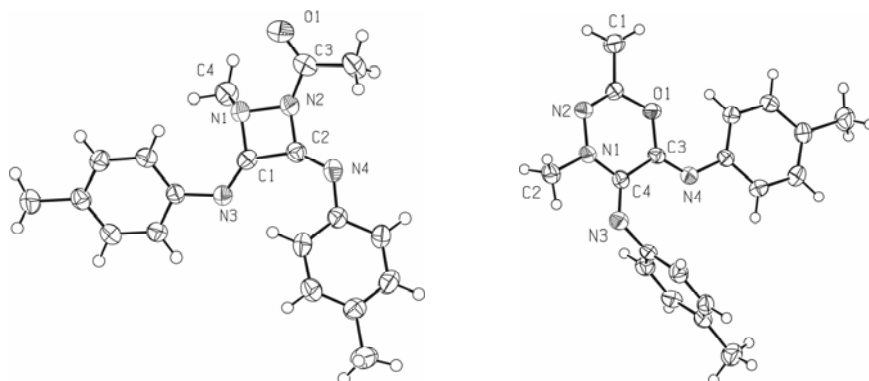


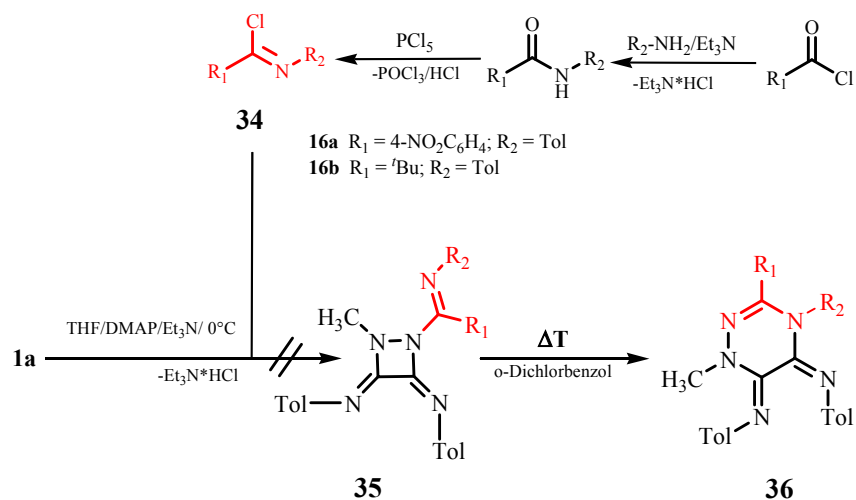
Abb. 19: Festkörperstrukturen des 1,2-Diazetidines **6a** (l) und des ringtransformierten 1,3,4-Oxadiazines **7a** (r)

4.2 Acylierungsreaktion mit Imidoylchloriden

Aufgrund des synthetischen Potentials der Acylierung mit Carbonsäurederivaten stellte sich die Frage, ob dieser Reaktionstypus auf die Iminoanaloge **34** der Carbonsäurechloride übertragbar ist. Diese Reaktion sollte zu den iminosubstituierten 1,2-Diazetidinen **35** führen, welche sich zu hoch substituierten 1,2,4-Triazinen **36** transformieren lassen sollten.

Die Imidoylchloride **34** lassen sich in einer Zweistufenreaktion mittels einer Aminolysereaktion und nachfolgender Chlorierung des Amids mit Phosphorpentachlorid erhalten (Schema 21). Die Derivate **34** wurden unter analogen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Das aus der auf 0°C gekühlten Reaktionslösung (THF) ausfallende TEA·HCl ist ein deutliches Indiz für eine einsetzende Reaktion. Mittels DC konnte sowohl ein Umsatz von **1a**, als auch die Bildung eines Produktes detektiert werden. Die im Vergleich der Acylierungen mit Säurechloriden deutlich verlängerte Reaktionszeit ist jedoch für eine Zersetzung der vermutlich *in situ* entstehenden Intermediate **35** verantwortlich. Als eines dieser Zersetzungsprodukte konnte 4-Tolylnitril dem Geruch nach festgestellt und durch IR

identifiziert werden. Weitere Änderungen der Reaktionsbedingungen (Temperatur, LM) führten nur zu Gemischen von Zersetzungsprodukten. Da sich bereits Verbindungen vom Typ **6** als instabil gegenüber einer säulenchromatographischen Aufarbeitung erwiesen, wurde auf weitere Versuche zur Synthese und Isolierung von **35** verzichtet. Analog verhielten sich die *Bis*-arylimidoylechloride; auch hier konnten mittels DC metastabile Intermediate detektiert werden, doch scheiterte deren Isolierung an ihrer vorzeitigen Zersetzung.

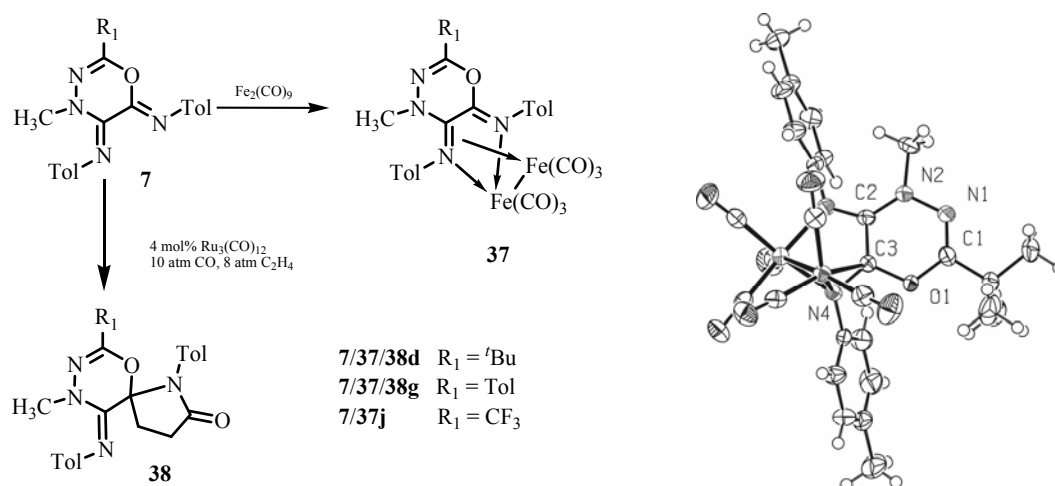


Schema 21: Mögliche Heteroacylierung von **1** unter Bildung von **35** oder der 1,2,4-Triazine **36**

4.3 Metallkomplexe der 1,3,4-Oxadiazine

Wie bereits IMHOF zeigte, reagieren *N,N'*-Bis-aryltetrahydropyrrolo-[2,1c][1,4]oxazin-3,4-diylidenamine mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ unter Ausbildung dinuklearer Komplexe ^[46]. Diese Eisenkomplexe, in welchen der Ligand unsymmetrisch an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit koordiniert ist, können wiederum mittels einer $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ katalysierten Reaktionen modifiziert werden. So erlaubt die Umsetzung der Komplexe mit CO und Ethylen oder weiterer terminaler Olefine die Darstellung von Spiro-Lactamen in sehr guten Ausbeuten. Die strukturelle Verwandtschaft von **7** zu den Tetrahydropyrrolo-oxazinen, ist nicht nur durch die exozyklische *cis*-1,4-Diazadieneinheit offensichtlich. Dieses Strukturelement bietet die Möglichkeit, als ungeladener Chelatligand mit Metallcarbonylen in Wechselwirkung zu treten. In Kooperation mit IMHOF wurden drei repräsentative 1,3,4-Oxadiazine **7d/g/j** auf ihre Eignung als Komplexligand für Eisencarbonyle und als Substrate für die metallvermittelte Spirolactambildung getestet (Schema 22).

Diese Derivate sind befähigt, mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dinukleare Metallkomplexe **37** in ca. 50% Ausbeute zu bilden. Hierbei werden erwartungsgemäß die über eine Einfachbindung verbrückten Eisenatome durch die Elektronenpaare der Stickstoffatome und zusätzlich durch die Imino-Doppelbindung koordiniert. Ebenso können aus **7** mit Ethylen und CO die entsprechenden Spirolactame **38** generiert werden. Jedoch scheiterte deren Isolierung infolge der Zersetzung bei säulenchromatographischer Aufarbeitung. NMR-spektroskopische Analysen der Rohprodukte zeigten, dass deutliche Abstufungen der Reaktivität von **37** bestehen, welche die Ausbeute an **38** beeinflussen. Vermutlich ist die elektronische Natur von R Auslöser dafür, dass die Spirolactame **38d** nahezu quantitativ, **38g** in 50% iger Ausbeute und **38j** nur noch in Spuren erhalten werden.

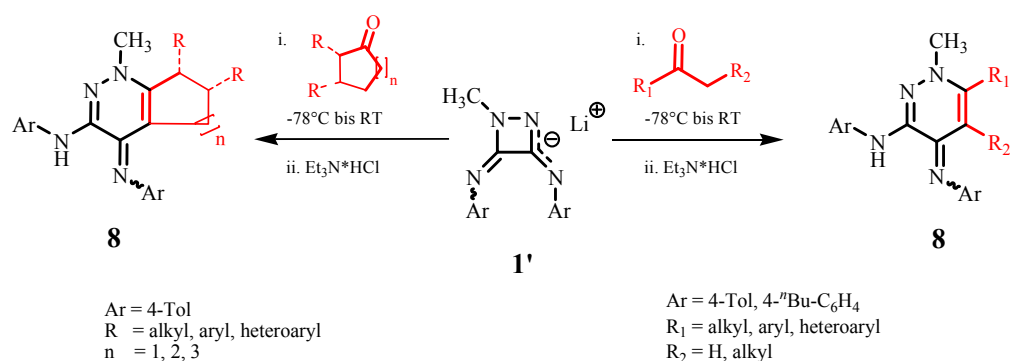


Schema 22: Darstellung der Spiro-Derivate **38** und Festkörperstruktur des dinuklearen Eisenkomplexes von **37d**

5. Reaktionen mit CH-aziden Carbonylsystemen - ein Zugang zu vielseitigen Pyridazinderivaten

Durch Basen wie *n*-BuLi oder LiHMDS lässt sich das tiefrote Monoanion **1'** aus den in Lösung gelben Δ^2 -1,2-Diazetinen generieren. **1'** kann beispielsweise mit Alkylierungsmitteln wie Methyljodid regioselektiv am Ringstickstoff substituiert werden, wobei die 1,2-Diazetidine **3** erhalten werden^[6]. Die gesteigerte Nucleophilie von **1'** erlaubt es nun, auch Ketone in die Ringtransformationen von **1** zu involvieren. So können eine Vielzahl an zyklischen/azyklischen aliphatischen, aromatischen und auch heteroaromatischen CH-aziden Ketonen als Substrate mit den Monoanionen **1'** zur Reaktion gebracht werden.

Eine sich anschließende Reprotonierung der anionisch geladenen Intermediate liefert hoch funktionalisierte Pyridazinderivate **8** in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 23, Tab. 8).



Schema 23: Reaktion des Monoanions von **1** mit CH-aciden Ketonen

Das Konzept, Pyridazine durch Ringtransformationen aufzubauen ist bereits bekannt^[47]. Wie NAKAYAMA zeigte, lassen sich diese beispielsweise durch Schwefelextrusion aus 1,4,5-Thiadiazepinen aufbauen^[48]. Die 1,2,4,5-Tetrazine bilden weitere Substrate für hoch funktionalisierte Pyridazinsysteme^[49]. Ferner sind Ringexpansionsreaktionen am Beispiel oxidativer Umlagerungen von 1-Amino-2-indolinonen zu 1,4-Dihydro-3(2H)-Chinnolinonen^[50] bzw. von 2-Pyrazolinen zu 1,6-Dihydropyridazinen^[51] beschrieben. Ringtransformationen, basierend auf 4-Ringheterozyklen, waren bis zu diesen Arbeiten nicht bekannt.

5.1 Einfluss der Reaktionsparameter

In ersten Versuchen zu Generierung des Monoanions **1'** aus **1** wurde *n*-Butyllithium als Base verwendet. Hierbei sollte Butan gasförmig aus der Reaktionsmischung entweichen und so das solvatisierte Monoanion **1'** entstehen. Jedoch fungiert *n*-BuLi in den hier beschriebenen Systemen **1/3** nicht ausschließlich als Metallbase, sondern ebenso als Kohlenstoffnucleophil. In einem Kontrollexperiment konnte mit *n*-BuLi ebenso das 1,2-Diazetin **3a**, welches keine aziden Protonen trägt, erfolgreich alkyliert werden. Weitere Versuche zur selektiven Generierung des Monoanions **1'** ergaben, dass Lithiumhexamethyldisilazid (LiHMDS) die am besten geeignete Base zur Protonenabstraktion ist. Auf den Zusatz von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) als „Strukturbrecher“ der in Lösung vorliegenden Li-Koordinationsverbindungen wurde verzichtet - die besondere Rolle dieses Chelators sei später erörtert.

Ein weiteres Problem bestand in der Abfangreaktion der *in situ* generierten Intermediate. Ursprünglich diente Methyljodid als Quencher der anionisch geladenen Zwischenstufen. Neben seiner Toxizität hat dieses jedoch den Nachteil, dass eine Quarternisierung der Amidinsubstrukturen erfolgen kann. Im Zuge der Reaktionsoptimierung erwies sich letztlich Triethylaminhydrochlorid (TEA·HCl) als „mildes“ protisches und nebenproduktfreies Quench-Reagenz. Letztlich ist die Reaktionsdauer zu nennen, welche entscheidend die Ausbeute der Dihydropyridazine **8** mitbestimmt. Besonders bei längeren Reaktionszeiten wird eine vermehrte Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet. Es hat sich bewährt, die Carbonylkomponente im doppelten Überschuss einzusetzen und den Reaktionsverlauf zu verfolgen (DC), so dass nach erfolgtem Umsatz von **1** die Reaktion mit TEA·HCl schnellstmöglich beendet wird.

Nach erfolgreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden verschiedene CH-acide Ketone als Substrate getestet. Es konnte gezeigt werden, dass **1'** mit einer beachtlichen Bandbreite an Ketonen zu reagieren vermag. So wurden regioselektiv, hoch funktionalisierte *Mono*- und *Bis*-pyridazinsysteme in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Die *Bis*-pyridazine lassen sich aus den entsprechenden Diketonen, welche wiederum nach einer Vorschrift von YAMASHITA erhältlich sind, generieren^[52]. Weitere Substrate für diese *Bis*-pyridazinsysteme **8w/x** wurden freundlicherweise von SCHUBERT zur Verfügung gestellt^[53]. Die Strukturen der neu synthetisierten Verbindungen wurden standardmäßig mittels NMR, MS, EA und exemplarisch mittels Einkristall-Röntgenkristallstrukturanalyse und mehrdimensionaler NMR-Experimente gesichert.

Die hier beschriebenen Pyridazinsysteme **8** weisen eine ausgesprochene thermische, wie auch chemische Stabilität auf. So kann man **8** im Gegensatz zu den Thia-/Selenadiazinen mit organischen und anorganischen Säuren reversibel in die entsprechenden Salze überführen und in Abhängigkeit der Substituenten thermisch bis zu 200°C belasten.

Dennoch besitzt die hier gezeigte Reaktion auch ihre Grenzen. So ist es trotz verschiedener Optimierungsversuche nicht gelungen Zyklobutanon, Menthon, Acetylaceton, 2-Propionylpyridin, 2-Oxobuttersäure und Kampfer in diese Ringtransformationsreaktion zu integrieren. Diese Negativbefunde lieferten jedoch wichtige Indizien für einen möglichen Mechanismus der Bildungsreaktion von **8** und werden im folgenden Abschnitt genauer diskutiert.

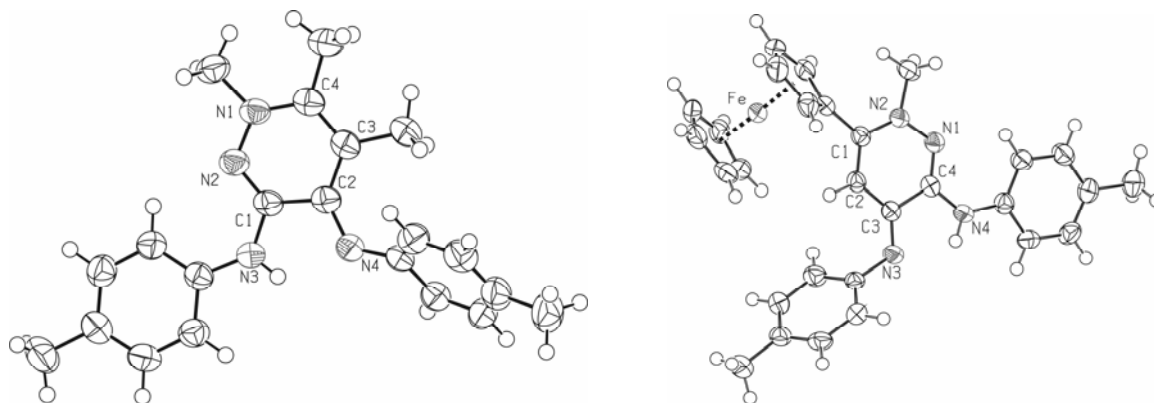
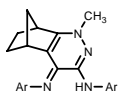
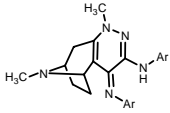
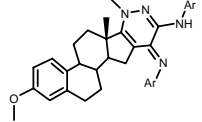
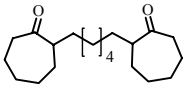
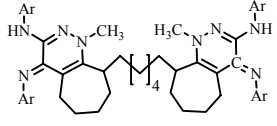
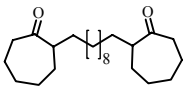
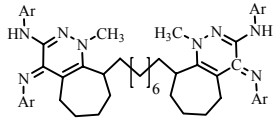
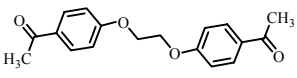
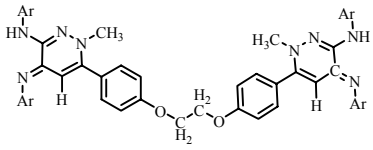
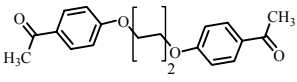
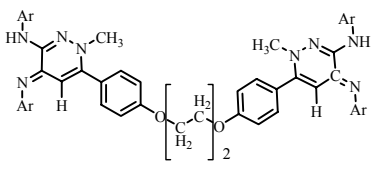


Abb. 20: Festkörperstrukturen des Pyridazinderivats **8b** und des Ferrocenderivates **8q**

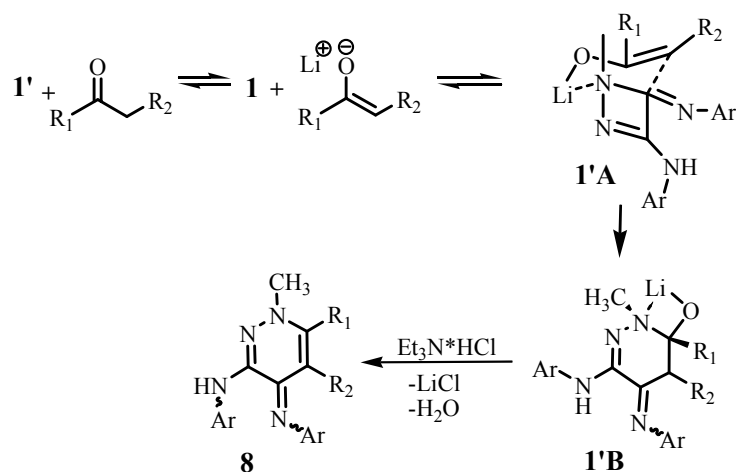
Stellvertretend für die hier beschriebenen Dihydropyridazine **8** soll die Festkörperstruktur von **8b** genauer diskutiert werden (Abb. 20). Wie hieraus hervorgeht, ist das NH-Proton exozyklisch am N3 fixiert und bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (**8b** = 2.00 Å) zum Iminstickstoff N4. Aufgrund der Bindungskonjugation in den Pyridazinderivaten ist die olefinische Doppelbindung (C3-C4) mit 1,38 Å leicht geweitet, wohingegen die Einfachbindungslängen (C-C 1,43 Å, 1,47 Å; C-N 1,36 Å; N-N 1,37 Å) kürzer als erwartet sind. Die exozyklische Arylamino-/Aryliminoeinheit N3-C1-C2-N4 repräsentiert zugleich einen zweizähligen Chelatliganden, welcher mit Metallionen in Wechselwirkung treten kann. Als charakteristisch für die Pyridazinderivate erweist sich die chemische Verschiebung des Signals für das C3-Atom in deren ^{13}C -NMR-Spektren. Dieses ist bei Alkylsubstituenten ($\text{R}_2 = \text{Alkyl}$) bei rund 110 ppm und für $\text{R}_2 = \text{H}$ bei etwa 95 ppm detektierbar. C4 absorbiert bei tieferen Feldern im Bereich der Aryl- und Iminokohlenstoffsignale, und ist unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Experimenten bei etwa 140 ppm zu detektieren. Im ^1H -NMR-Spektrum ist für die Derivate mit $\text{R}_2 = \text{H}$ ein Singulett bei 6 ppm für das olefinische Proton charakteristisch.

Tabelle 8: Auflistung der erfolgreich eingesetzten Ketonkomponenten, der Regiochemie der Pyridazine **8**

Verb.	Ketonkomponente	Ar	R ₁	R ₂	Ausbeute [%]
8a	Aceton	Tol	-CH ₃	-H	93
8b	Methyl-Ethyl-Keton	Tol	-CH ₃	-CH ₃	76
8c		Tol	-CH ₂ -CH ₃	-H	18
8d	Methyl-Butyl-Keton	Tol	-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH ₃	66
8e		Tol	-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-H	27
8f	Isopropyl-Methyl-Keton	Tol	-CH(CH ₃) ₂	-H	79
8g	Dipropylketon	Tol	-(CH ₂) ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	81
8h	Zyklopentanon	Tol	-(CH ₂) ₃ -		76
8i	Zyklohexanon	Tol	-(CH ₂) ₄ -		69
8j	Zykloheptanon	Tol	-(CH ₂) ₅ -		87
8k	Zykloheptanon	4- <i>n</i> -BuC ₆ H ₄	-(CH ₂) ₅ -		55
8l	Acetophenon	Tol	-Ph	-H	92
8m	3,4,5-Trimethoxyacetophenon	Tol	-C ₆ H ₂ (OMe) ₃	-H	90
8n	2-Acetylthiophen	Tol	-C ₄ H ₃ S	-H	89
8o	2-Acetylpyridin	Tol	-C ₅ H ₃ N	-H	12
8p	3-Acetylpyridin	Tol	-C ₅ H ₃ N	-H	68
8q	Acetylferrocen	Tol	-Cp-Fe-Cp	-H	63
8r	Norkampfer (rac.)	Tol			50
8s	Tropanon	Tol			67
8t	Östronmethylether	Tol			64
8u		Tol			47
8v		Tol			43
8w		Tol			53
8x		Tol			60

5.2 Mechanistische Betrachtungen

Für den Mechanismus der Bildungsreaktion von **8** kann postuliert werden, dass das Anion von **1** mit CH-aciden Ketonen zunächst eine Säure-Base Reaktion eingeht (Schema 24). Das dabei stets im Gleichgewicht befindliche Li-Enolat des Ketons wird durch die semizyklische Amidinsubstruktur des Vierring-Heterozyklus **1** präfixiert. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit eines regioselektiven Angriffs des Enolats am Kohlenstoffatom der Aryliminogruppe, resultierend in der Ausbildung eines 6-Ring-Chelatkomplexes **1'A**. Eine durch Ladungsverschiebung induzierte Ringöffnung und Rezyklisierung führt schließlich zu **1'B**. In einem finalen Schritt erfolgt nach Reprotonierung mit der schwachen Säure TEA·HCl eine sofortige Eliminierung von Wasser, wobei das Pyridazinderivat **8** gebildet wird.



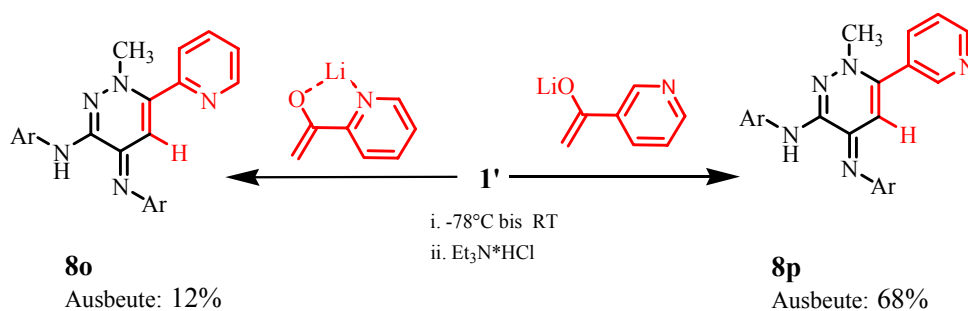
Schema 24: Postulierter Mechanismus für die Bildungsreaktion der Pyridazine **8**

Experimente, bei denen zusätzlich TMEDA zugesetzt wurde ergaben, dass dieses mit dem Zykloamidin **1** in Konkurrenz tritt. So wird bei einer äquimolaren Zugabe die Bildung von **8** zwar noch beobachtet, jedoch sind wesentlich längere Reaktionszeiten notwendig. Bei weiterer Zugabe von TMEDA ist das Diazetinanion **1'** noch in der Lage, die Ketonkomponente zu deprotonieren, eine Weiterreaktion unter Ringtransformation findet aber nicht mehr statt. Dieser Befund ist auf die stärkeren Chelator-Eigenschaften von TMEDA zurückzuführen, wodurch das Enolat vollständig komplexiert wird und unterstreicht die Rolle des heterozyklischen Vieringes als präfixierenden Chelatliganden.

Ähnliche chelatisierende Effekte können auch für das Scheitern der Reaktion mit den Carbonylverbindungen Acetylaceton, 2-Propionylpyridin und 2-Oxobuttersäure, sowie den schlechten Umsatz des 2-Acetylpyridins verantwortlich gemacht werden. Bei der Generierung der Lithiumenolate dieser Verbindungen lassen sich mit Hilfe der in α - und β -Position

befindlichen Donoratome stabile fünf- und sechsgliedrige Chelatkomplexe formulieren, welche mit **1'** in Konkurrenz treten. Zusätzlich bedingt die verstärkte CH-Azidität eine Verschiebung der Säure-Base-Gleichgewichtsreaktion, die für die Bildung von **1'A** essentiell ist, auf die Seite des Vierring-Heterozyklus **1**. Visuell lässt sich dieser Sachverhalt durch einen Farbumschlag, der durch Anwesenheit von **1'** bedingten, anfänglich roten Lösung nach gelb (**1**) detektieren. Im Fall der Propionylpyridinenolate und der Lithiumacetylacetonate war ein Ausfallen aus der Reaktionslösung zu verzeichnen.

Wie essentiell die Koordination des Li-Enolates der Carbonylkomponenten an **1** ist, wird ebenso bei einem Vergleich der Ausbeuten der beiden isomeren Acetylpyridine demonstriert. Im Fall des 2-Acetylpyridins besteht im Gegensatz zu dem 3-Acetylderivat die Möglichkeit einer intramolekularen Chelatisierung. Folglich steigen die Reaktionszeiten auf das Fünffache und die Ausbeuten sinken von **8p** zu **8o** von 68 auf 12%.



Schema 25: Einfluss der Lithiumenolate auf die Bildung von **8o** und **8p**

In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus wird ausgehend von symmetrischen Ketonen sowie Arylmethylketonen jeweils nur ein Ringerweiterungsprodukt erhalten. Im Fall der unsymmetrischen Ketone, wie etwa Methyl-Ethyl-Keton können zwei Reaktionsprodukte **8b/c** in einem Verhältnis von circa 4:1 isoliert werden, was auf die Lage des jeweiligen Enolatgleichgewichtes zurückzuführen ist. Ferner lässt sich bei der Reaktion des Anions **1'** mit Isopropylmethylketon das Pyridazinderivat **8f** als Hauptprodukt isolieren. Dieser Befund stützt die Annahme, dass die Insertion des Enolates thermodynamisch kontrolliert abläuft, wohingegen die Isopropylgruppe unter kinetischer Kontrolle bevorzugt deprotoniert werden sollte. Ein letzter, die Auswahl der einsetzbaren Ketone begrenzender Parameter ist deren sterischer Anspruch. So ist das Scheitern der Ringtransformationen von Menthon und Kampfer wahrscheinlich auf energetisch ungünstige Übergangszustände **1'A** und **1'B**, bedingt durch starke sterische Wechselwirkungen zurückzuführen.

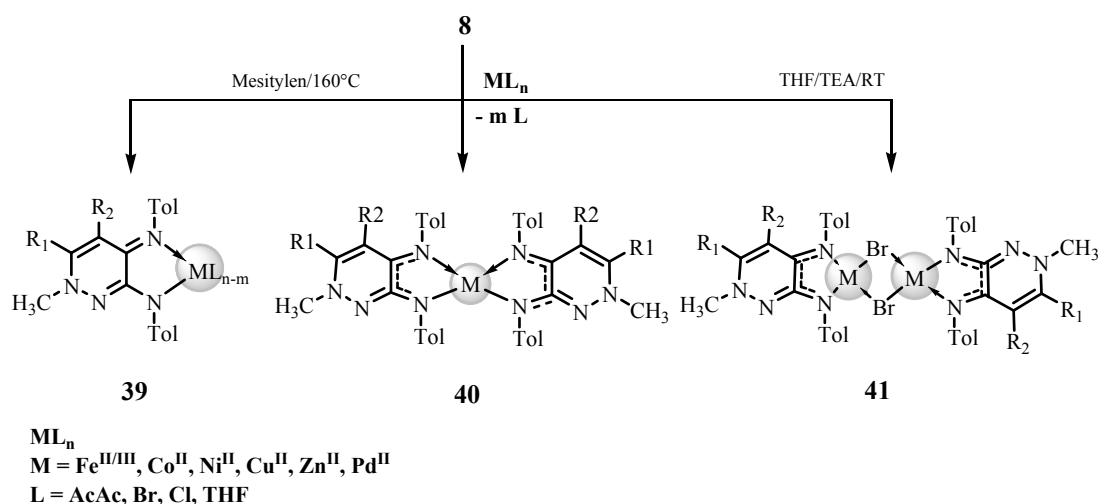
5.4 Anwendungsfelder der Dihydropyridazine

5.4.1 Dihydropyridazine als Komplexligenanden für Übergangsmetalle

Die Dihydropyridazine **8** eignen sich aufgrund ihrer strukturellen Merkmale, wie auch ihrer ausgesprochenen thermischen und chemischen Stabilität als Chelatliganden für Metallkomplexe. Die exozyklische Arylamino/Arylimino-einheit bietet mit den zwei Stickstoffdonoratomen die Möglichkeit, stabile fünfgliedrige Komplexe mit einer Vielzahl an Metallionen zu generieren.

Die Entwicklung neuer effektiver Chelatliganden ist für die Übergangsmetallkatalysen von hohem Interesse, da hierdurch beispielsweise Kreuzkupplungsreaktionen gezielt gesteuert werden können ^[54].

So konnten Übergangsmetalle schon bei einer einfachen Syntheseführung durch **8** chelatisiert werden. Die Komplexierung erfolgte bei Einsatz der Halogenide unter Verwendung einer Hilfsbase oder thermisch im Sinne eines Ligandtausch-Prozesses der entsprechenden Acetylacetonatkomplexe in Mesitylen bei 160°C. Die isolierten Komplexe waren relativ stabil, konnten ohne inertes Arbeiten gehandhabt werden und waren auch mit wenig schonenden Ionisierungsmethoden massenspektroskopisch detektierbar. In wässrigen Medien fand allerdings innerhalb einiger Minuten eine Zersetzung unter Bildung der entsprechenden Metallhydroxide und den freien Liganden statt.



Schema 26: Eignung der Pyridazine **8** als Chelatligand

Erwartungsgemäß ließen sich mit dem Modellliganden **8b** die Übergangsmetallionen von $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Pd^{II} in akzeptablen Ausbeuten (50-70%) erhalten (Schema 26). Analog verhielten sich die Pyridazinderivate **8g/j**. Bei Verwendung der Metallacetyl-

acetonatkomplexe werden verschiedene Komplexbildungs-Modi beobachtet. Im Einklang mit dem HSAB-Konzept nach Pearson bilden sich bei der Ligandtauschreaktion der „weichen“ Metallionen von Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} mit **8a** bereits bei äquimolarer Stöchiometrie Gemische einfach und doppelt koordinierter Spezies **39/40**. Bei einer weiteren Erhöhung der Ligandkonzentration werden bevorzugt die doppelt koordinierten Systeme **40** mit vier „weichen“ Stickstoffdonoratomen erhalten.

Im Gegensatz hierzu bildet das härteste der untersuchten Metalle - Fe^{III} - bevorzugt den monosubstituierten Komplex, in welchem es mit vier „harten“ O- und nur zwei „weichen“ N-Donoratomen die größte Komplexstabilität aufweist. Eine Verlagerung hin zum doppelt koordinierten System war dennoch möglich, indem mit einem Überschuss an Ligand gearbeitet und das Acetylaceton destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Aus den in Lösung tief grünen Eisenkomplexen von **8a** wurden bei Zugabe überschüssigen Acetylacetons die Edukte zurückgebildet (bräunliche Lösung von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{acac}_3$), was ein Zeichen für dynamische Gleichgewichtsreaktionen ist.

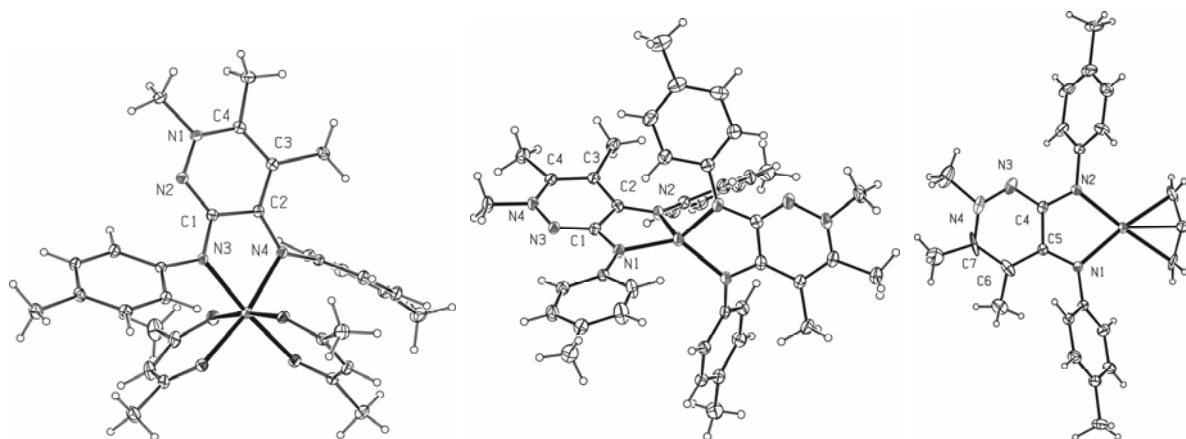


Abb. 21: Festkörperstrukturen der Übergangsmetallkomplexe des Fe^{III} (**39a**; l.), Zn^{II} (**40d**, m.) und Pd^{II} (**39d**; r.)

Bei Einsatz der THF-Addukte von Cobalt(II)- bzw. Eisen(II)-bromid wurden vermutlich die dinuclearen Komplexe **41**, in welchen die Metallionen über die Halogenatome verbrückt sind, erhalten. Im Fall der mononuclearen Fe-, Zn- und Pd-Komplexe konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten und deren Festkörperstruktur ermittelt werden. Daraus wird ersichtlich, dass die Metallionen in **40d** tetraedrisch, in **39a** oktaedrisch und in **39d** quadratisch planar koordiniert sind. Im Allgemeinen findet durch Komplexierungen eine Verkürzung der Amidbindung C1-N3 statt (Abb. 21 links), wobei durch die verstärkte Delokalisierung der π -Elektronendichte parallel sowohl die Doppelbindungen des Imino-Donoratoms wie auch des Pyridazinrings aufgeweitet werden.

5.4.2 Pharmakologische Eigenschaften der Dihydropyridazine

Abschließend sei in Form der gezielten Modifizierung von Naturstoffen ein weiteres potentiell Anwendungsfeld dieser Ringtransmutationsreaktion aufgezeigt. So gelang es beispielsweise das Steroid Östronmethylether (Tab. 8; Eintrag **8t**) mittels der hier beschriebenen Pyridazinsynthese in 64%iger Ausbeute zu einem heterozyklischen Derivat zu modifizieren. Aus dieser Derivatisierung resultiert eine Verschiebung des Polaritätsmusters was für biologische Aktivitäten und die Folgechemie bedeutungsvoll sein kann. Bei Versuchen weitere Naturstoffe und potentielle Pharmakophore in diese Ringtransmutationsreaktion einzubinden, gelang es die Grundgerüste von Kampfer (**8r**) und Tropanon (**8s**) um einen ankondensierten Pyridazinring zu erweitern.

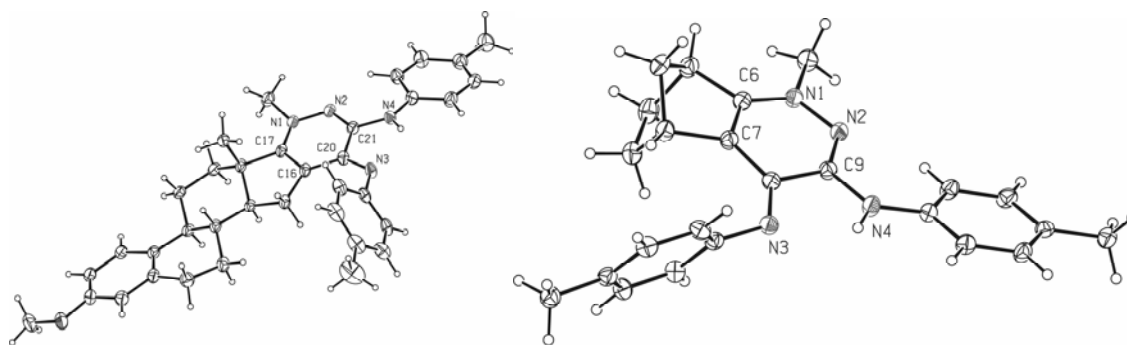


Abb 22: Kristallstrukturen des modifizierten Steroids **8t** und des Kampferderivates **8r**

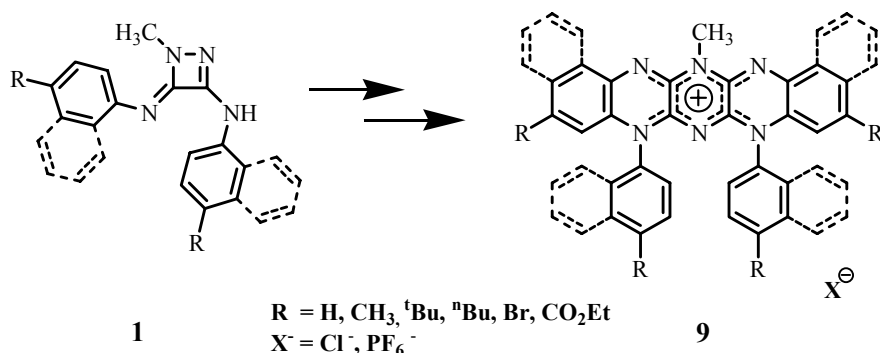
Die Testung der Dihydropyridazine auf ihre Wirkung gegen die Bakterienstämme *M. kansasii*, *M. tuberculosis* und *M. avium* ergaben für mehrere Derivate des Typs **8** eine hohe, mit der des INH vergleichbare Aktivität. Besonders hervorhebenswert sind die hohen Aktivitäten gegenüber Bakterienstämmen mit Resistenzen gegen INH. Aufgrund dieses Potentials der Pyridazine **8** wird die Erschließung weiterer pharmakologischer Anwendungsfelder Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

6. Das Fluorubinsystem - vom Nebenprodukt zur Leitstruktur für neue Fluorophore

6.1 Photochemisch induzierte „Domino-Reaktionen“ der Δ^2 -1,2-Diazetidine

Die den Δ^2 -1,2-Diazetinen immanente Ringspannung und deren Sollbruchstellen sind jedoch nicht nur verantwortlich für die hier aufgezeigten Ringtransmutationsreaktionen, sondern ebenso der Auslöser für ihre Zersetzung. Besonders schnell findet diese „Spannungsminimierung“ in halogenierten Solventien, wie etwa Chloroform unter Lichteinwirkung statt. Als Folge dieses Zerfallsprozesses wird ein Potpourri an Verbindungen gebildet, wobei die starke Fluoreszenz eines Zerfallprodukts besonderes Interesse weckte.

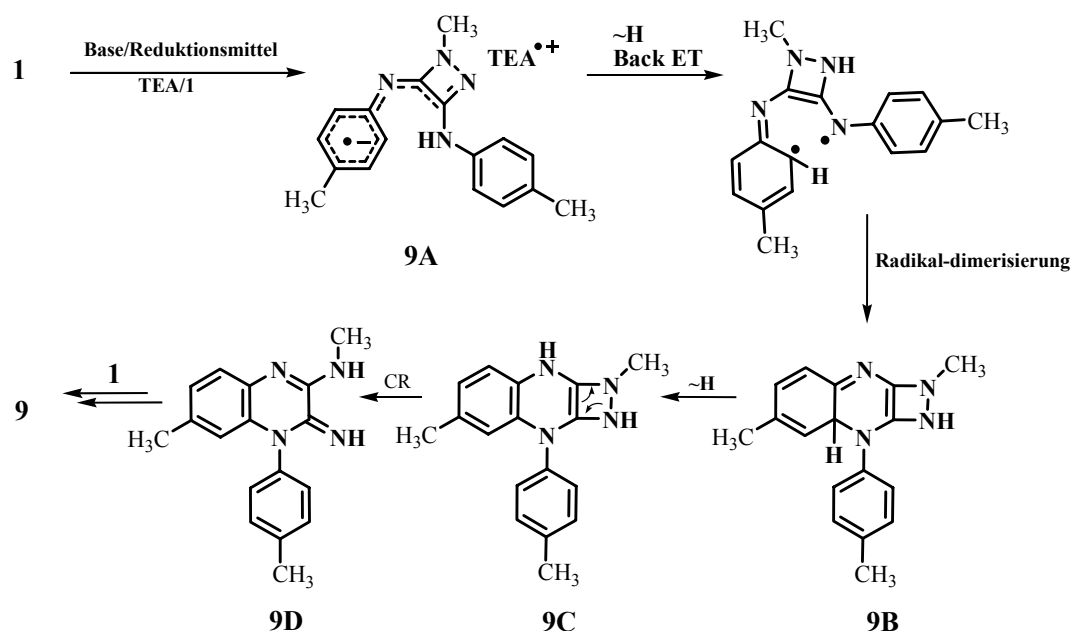
Die Isolierung und anschließende Charakterisierung (HRMS, NMR, UV/VIS, RKSA) offenbarte, dass es sich hierbei um ein kationisches 5,7-Dihydroderivat der Fluorubinreihe **9** handelt. Dieses 5,6,7,12,13,14-Hexaaza-pentacen **9a** zeichnet sich durch eine orange-rote Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max Ex}} = 553 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max Em}} = 568 \text{ nm}$) und besonders hohe Quantenausbeute von ca. 92% aus^[9b].



Schema 27: Photochemisch induzierte „Domino-Reaktion“ mit doppelter *ortho*-Annelierung

Weitere Versuche zeigten, dass in Tetrachlorkohlenstoff als Solvens diese photochemisch induzierte Mehrstufenreaktion auch auf Δ^2 -1,2-Diazetidine mit anderen Arylsubstituenten **1c/ h-k** übertragbar ist. Jedoch sind die Ausbeuten dieser Reaktion, in welcher formal eine Dimerisierung von **1** unter doppelter *ortho*-Annelierung stattfindet, mit ca. 1% sehr gering. Erste mechanistische Vorstellungen, welche in Anlehnung an die *ortho*-Annelierungsreaktionen von SAKURAI^[55], eine photochemisch induzierte Ladungstrennung unter Zuhilfenahme eines Elektronendonors (**9A**), anschließender Radikalrekombination (**9B**) und

Protonen-Shift beinhalten, würden das Intermediat **9C** generieren. Dieses könnte nach einer [2,2]-Zykloreversion das Alkylamin-/Iminochinoxalinderivat **9D** generieren, welches mit **1** in einer zweiten Reaktionskaskade **9** liefert. Jedoch scheint dieser Mechanismus aufgrund der DFT Berechnungen von GRUMMT nicht haltbar ^[56]. So zeigten single-point-Rechnungen (B3LYP) auf, dass der hier beschriebene Reaktionsweg energetisch nicht favorisiert ist. Versuche zeigten, dass diese Abbaureaktionen eine deutliche Abhängigkeit vom jeweiligen Vierringsystem, Lösungsmittel und der Art der Strahlungsquelle aufweisen, sowie eine hohe Sensibilität gegen Sauerstoff zeigen. Die Summe der hier aufgezählten Reaktionsparameter machte es nahezu unmöglich eine effektive Synthese von **9** ausgehend von **1** zu etablieren.



Schema 28: Ursprünglich postulierter Mechanismus für die Bildungsreaktion von **9** aus **1**

Da aber derartige Hexaaza-pentacen-Derivate **9** und weitere, stickstoffreiche annelierte Aromaten in der theoretischen Chemie als potente Kandidaten für organische n-Typ Halbleiter gehandelt werden, sollte basierend auf diesen Leitstrukturen ein neues Synthesekonzept erschlossen werden ^[57]. Ziel war es dabei, funktionalisierte Oligoaza-acene im Zuge einer möglichst wenige Schritte beinhaltenden Synthese selektiv darzustellen.

Präparative Arbeiten, die den Aufbau höherer, linear kondensierter Pyrazine mit weiteren benzo- oder heteroaromatisch annelierten Ringsystemen beinhalten, sind nur anhand weniger Beispiele beschrieben. So sind cyanosubstituierte Pyrazinringe bis zum Decaaza-pentacen, die mesoionischen Systeme des Tetraphenylhexaaza-anthracens **41**, Tetraphenylhexaaza-acridins **42** und 5,7-Diphenyl-5*H*,7*H*-chinoxalino[2,3-*b*]-phenazins **43** bisher bekannte synthetisierte

Verbindungen ^[58]. Unlängst konnte in unserer Gruppe ein weiterer Zugang zu Octaaza-hexacenen mittels der Dyotropen Umlagerung von Tetraazafulvalenen von STÖCKNER erschlossen werden ^[59]. Andere Arbeiten zur Darstellung höherer, linear kondensierter Pyrazinsysteme mit mindestens drei annelierten Pyrazinen widmeten sich der Darstellung von Fluorubinsystemen, welche in der 6,13-Dihydroform **9'** vorliegen, und basieren fast ausschließlich auf Kondensationsreaktionen von 2,3-Dichlorchinoxalinen mit 2,3-Diaminochinoxalinen ^[60]. Diese erste Darstellungsmethode der „klassischen Fluorubine“, die gegenwärtig Anwendung als leuchtende Farbstoffpigmente finden, geht auf die Zyklisierungsreaktion von HINSBERG im Jahr 1903 zurück ^[61]. Oligoaza-acene vom Typ **9**, deren Mesoionen **44** und auch die chinoiden Systeme **45** waren interessanterweise bis zu Beginn dieser Arbeiten gänzlich unbekannt.

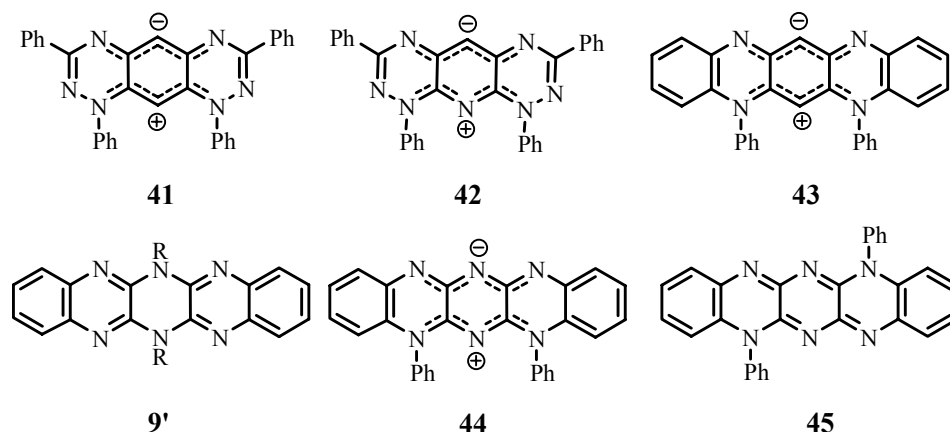


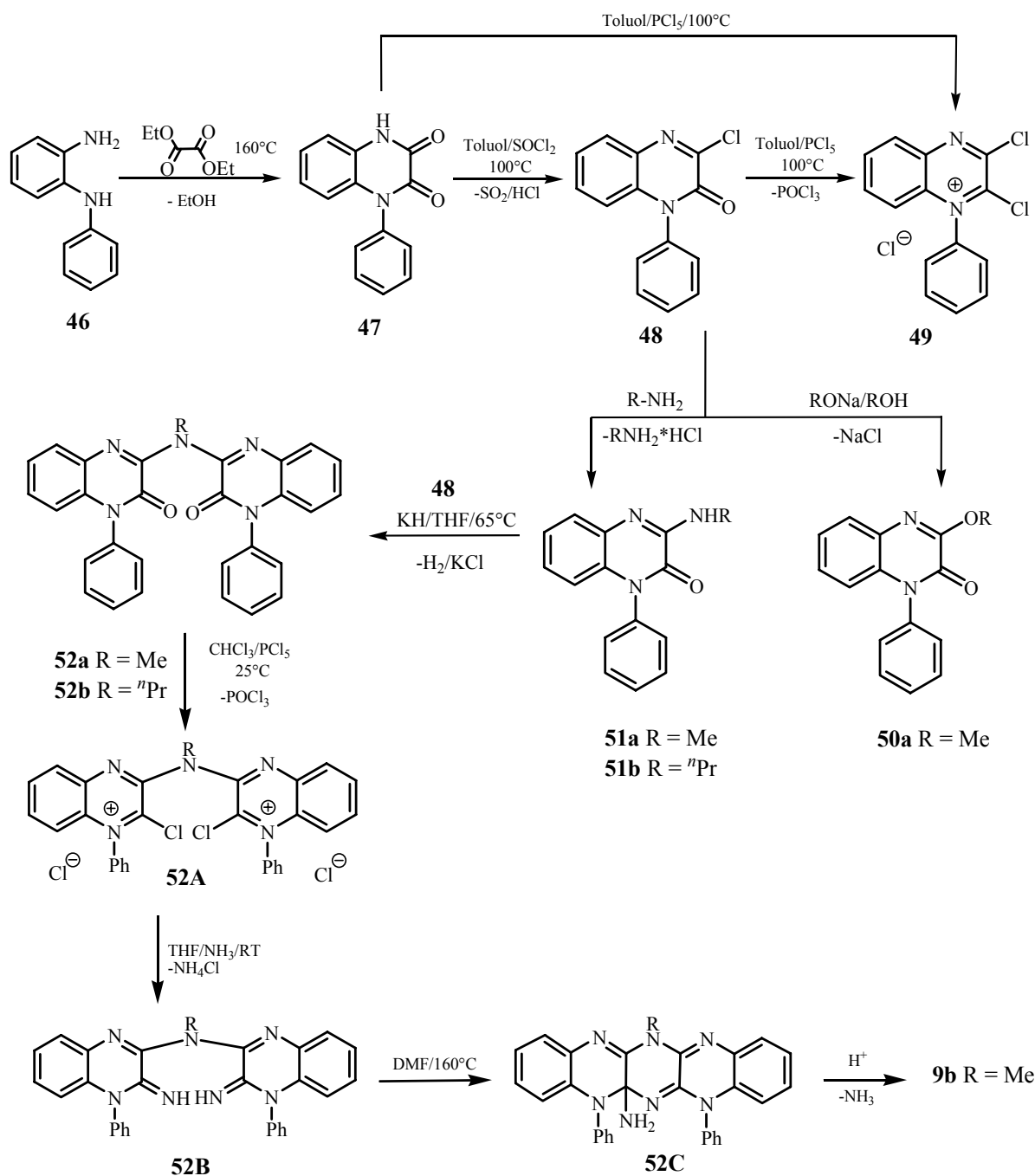
Abb. 23: Ausgewählte literaturbekannte Oligoaza-acene und davon abgeleitete Leitstrukturen

6.2 Retrosynthetische Betrachtungen

Basierend auf der Leitstruktur von **9a** wurden zwei retrosynthetische Wege zur Darstellung der Systeme **9/44-45** erarbeitet und erfolgreich umgesetzt.

Einerseits liefert die Zyklisierungsreaktion von N-Phenyl-phenylendiamin **46** mit Diethyloxalat das phenylsubstituierte Chinoxalin-dion **47**, welches sich mit Thionylchlorid selektiv in dessen Monochloroderivat **48** überführen lässt. Hingegen wurde bei der Chlorierung von **47**, wie auch von **48** mit Phosphorpentachlorid eine vollständige Halogenierung, vermutlich unter Bildung des Iminumsalzes **49**, beobachtet. Das Monochloroderivat **48** lässt sich wiederum mit Aminen oder Alkoholaten unter Bildung der entsprechenden Imidoester **50** bzw. Amidine **51** substituieren. Eine Kopplung von **48** und **51**

unter Bildung des entsprechend aminoverbrückten *Bis*-Chinoxalins **52** kann unter Verwendung von KH erfolgreich durchgeführt werden. Bei dieser Aminolyse wurde eine deutliche Basenabhängigkeit beobachtet, so dass die Reaktion bei einer Deprotonierung mittels *n*-BuLi oder NaH, ohne den katalytischen Einsatz von Pd⁰/BINAP (Hartwig-Buchwald-Bedingungen) scheitert [54].



Die folgende Überführung von **52** mit PCl₅ in dessen *Bis*-Iminiumsalz **52A** und eine weitere *in situ* stattfindende Aminolyse (NH₃), generiert das *Bis*-Iminoderivat **52B**. In einem finalen

Schritt erfolgt eine thermisch induzierte Zyklisierung, welche vermutlich über ein intermediär entstehendes semizyklisches Orthocarbonsäurederivat **52C** und schließlich zur Bildung des kationisch geladenen Fluorubinsystems **9** führt. Aufgrund der ausgesprochenen Hydrolyseempfindlichkeit der Iminiumsalze **52A**, wurden keine Versuche zu deren Isolierung unternommen. Beispielsweise neigt das gelbe Salz **49** bereits bei Luftkontakt zu einer raschen Hydrolyse, in welcher das farblose Monochloroderivat **48** bzw. das Chinoxalin-dion **47** unter Abspaltung von HCl gebildet werden. Im Allgemeinen liefert die Syntheseroute von **46-52** gute bis sehr gute Ausbeuten (80-95%), wobei der letzte Zyklisierungsschritt unter Bildung von **9** mit ca. 10% zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht zufrieden stellend ist.

Derivate der farblosen bzw. blass gelben, kristallinen Chinoxaline **47-51**, welche Festkörperfluoreszenz aufweisen, sind bereits seit den 70'er Jahren in der Literatur beschrieben und Gegenstand zahlreicher aktueller Patente^[62]. Im Gegensatz hierzu waren die *Bis*-Chinoxaline **52** bis zu Beginn dieser Arbeiten nicht in der Literatur erwähnt.

Die Extension des π -Systems von **51** über **52** hin zu **9** geht mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorptions-/Emmisionsmaxima in den UV/VIS- Spektren einher. Bei Derivat **52** ist eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ) von 10%, aber ein signifikanter Stokes-Shift von 117 nm zu verzeichnen, was auf eine drastische Änderung der Molekülgeometrie im angeregten Zustand hindeutet. Im Gegensatz hierzu weist das Hexaazapentacen **9b** eine kleine Stoke'sche Verschiebung von 18 nm und eine Fluoreszenzquantenausbeute von 95% auf^[63].

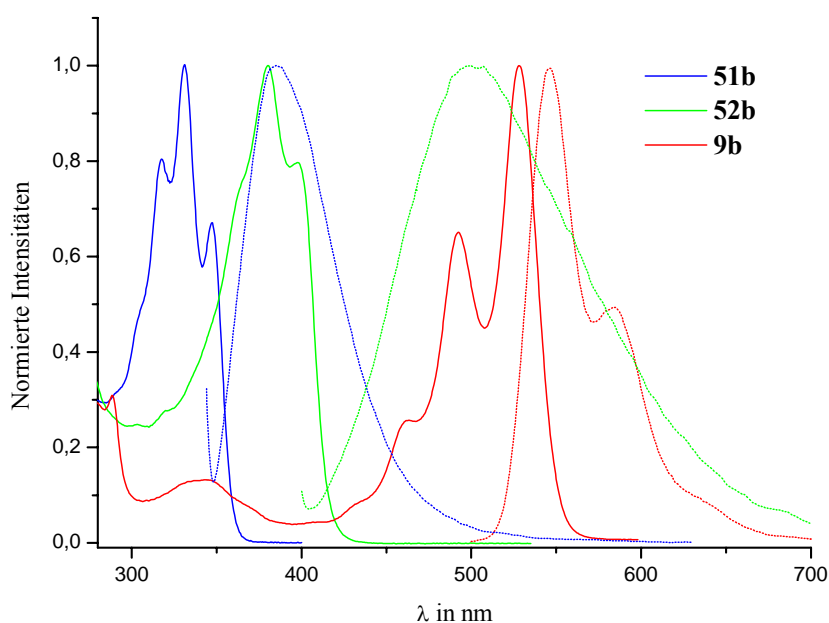
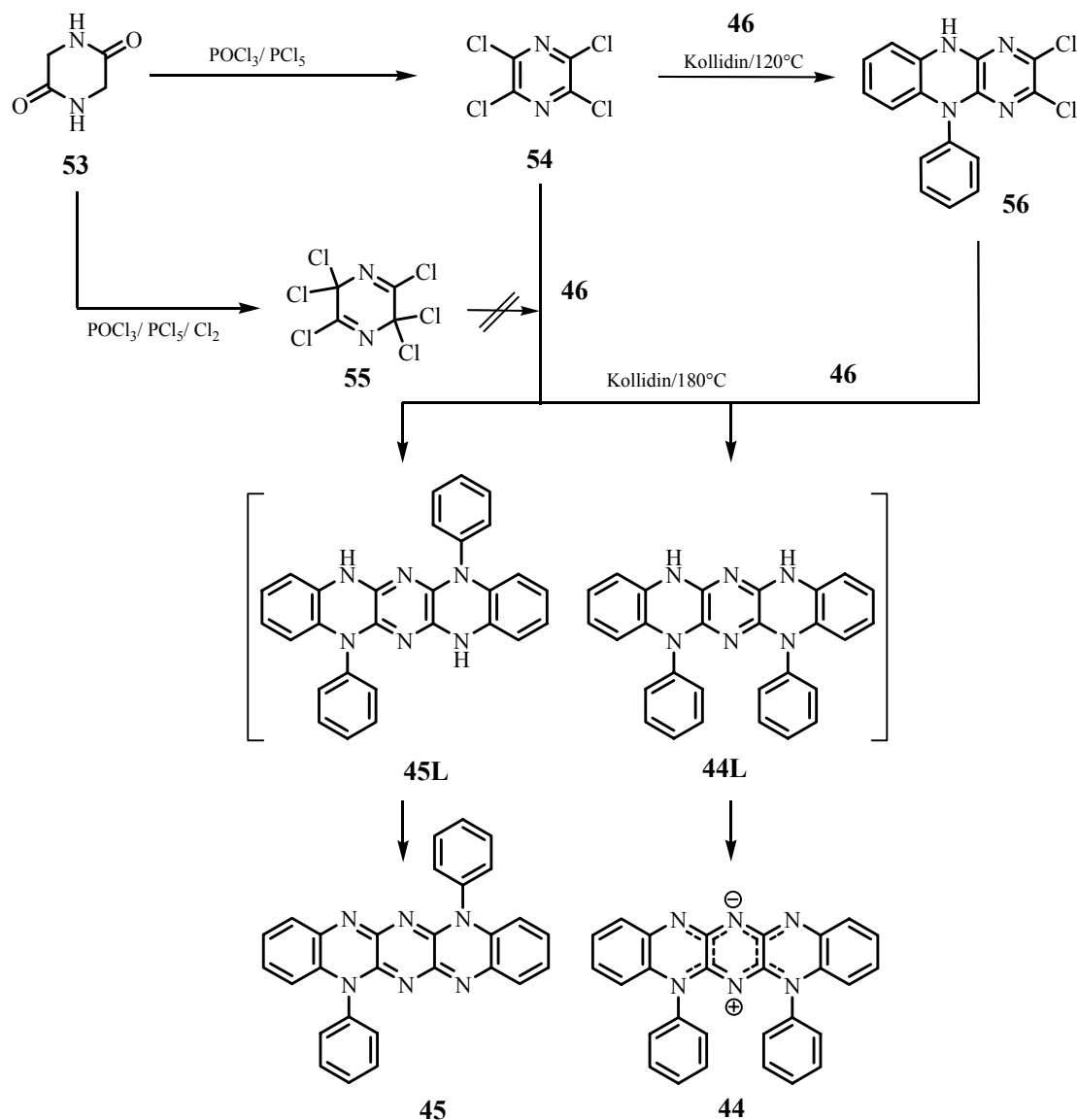


Abb. 24: Absorptions-(durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (unterbrochene Linie) von **51-52b** und **9b**

Ein zweiter retrosynthetischer Ansatz zur Generierung der Hexaaza-pentacene geht vom Tetrachlorpyrazin **54** aus. Hierbei sollten die Tetrahydroformen **44L** und **45L** des Fluorubins im Zuge einer doppelten Aminolysereaktion von **54** mit **46** erhalten werden.



Schema 29: Synthesewege zu chinoiden und mesoionischen Hexaaza-pentacenen **44-45**

Das Tetrachlorpyrazin **54**, als Kernbaustein dieser Retrosynthese, sollte nach dem Protokoll von YUDIN in einer Halogenierung des 2,5-Dioxopiperazin **53** mit Chlor/ PCl_5 in POCl_3 als LM in 90% Ausbeute erhalten werden^[64]. Jedoch schlugen sämtliche Versuche fehl, diese Vorschrift umzusetzen. Als einziges Produkt konnte bei der flashchromatographischen Aufarbeitung mit aprotischen LM das Hexachlorodihydropyrazin **55** in ca. 40% Ausbeute erhalten werden, dessen Struktur mittels RKSA zweifelsfrei bewiesen wurde. Verschiedene Versuche, dieses als zentralen Baustein in die Synthesestrategie von **44-45** zu integrieren,

scheiterten aufgrund dessen Reaktivität als starkes Oxidationsmittel. So wurden bereits literaturbeschriebene Phenazinderivate als formale, dimere Oxidationsprodukte von **46** aus der Reaktion mit **55** erhalten ^[65]. Dennoch konnte das Tetrachlorpyrazin **54** unter modifizierten Bedingungen (Schmelzreaktion von POCl₃/PCl₅ mit **53**) in einer Ausbeute von ca. 40% erhalten werden ^[66].

Verschiedene Versuche zeigten, dass Kollidin für die Aminolysereaktion von **46** mit **54**, als Base und gleichzeitig als LM geeignet ist. In Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen wird vermutlich in einer stufenweise ablaufenden Substitution zuerst das 2,3-Dichloro-5,10-dihydro-5-phenylpyrazino[2,3-b]chinoxalin **56** (120°C, 2d, 50% Ausbeute) und bei fortschreitender Reaktionsdauer und/oder erhöhten Temperaturen die Derivate **44** und **45** (180°C, 7d, je ca. 10% Ausbeute) gebildet. Die Eignung von **56** für die Synthese der Hexaaza-pentacene konnte somit ebenfalls bestätigt werden. Jedoch zeigte sich, dass Lösungen von **56**, dessen 5,10-Dihydroform mittels Festkörperstrukturanalyse zweifelsfrei bewiesen ist, photoinstabil sind und sich unter HCl-Abspaltung zersetzen. Zur strukturellen Aufklärung dieser Zersetzungsprodukte erfolgten keine weiteren Untersuchungen.

Die postulierten Hydroderivate **44L** und **45L** waren mit dieser Syntheseroute nicht nachweisbar, so dass diese vermutlich bereits in *statu nascendi* oxidiert werden. Zusätzliche Indizien hierfür ergeben sich aus cyclovoltammetrischen Messungen und der chemischen Reduktion von **44** und **45** und seien nachfolgend genauer erörtert.

Weitere Probleme zeigten sich aufgrund der schlechten Produkt-Löslichkeit (bedingt durch sehr starke π -Wechselwirkungen in diesen Systemen) bei der Aufarbeitung und spektroskopischen Untersuchung der Modellverbindungen. Besonders ausgeprägt ist dieses π -Stacking bei dem chinoiden 5,12-Bis-(phenyl)-5,12-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-Hexaaza-pentacen **45**. So scheiterten Aufnahmeversuche von NMR-Spektren gänzlich und im MS (ESI) ist neben dem Monomer das einfach ionisierte Moleküldimer nachweisbar. Vermutlich liegt **45** in Lösungen seiner neutralen Form (UV/VIS: $\lambda_{\text{max Ex}} = 513 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max Em}} = 520 \text{ nm}$) ebenfalls dimer vor. Qualitative Versuche einer Protonierung in Lösung führen zu einer Bathochromie (UV/VIS: $\lambda_{\text{max Ex}} = 571 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max Em}} = 588 \text{ nm}$). Neben den ausgeprägten Banden der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge war hierbei zugleich eine weitere intensitätsschwache Absorptionsbande bei 639 nm, vermutlich auf symmetrieverbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zurückführbar, zu detektieren. Synchron hierzu trat eine Linienverbreiterung auf. Die beobachtete Bathochromie könnte mit einer Dissoziation möglicher H-Aggregate von **45** zu Monomeren, erklärt werden (Abb. 25), jedoch stehen detaillierte Messungen hierzu noch aus. In Folge der Protonierung wird eine Wasserlöslichkeit der Spezies **45H**⁺ erreicht, wobei die

Natur des Gegenions eine Beeinflussung des Phasenübergangs in das organische Medium ergab.

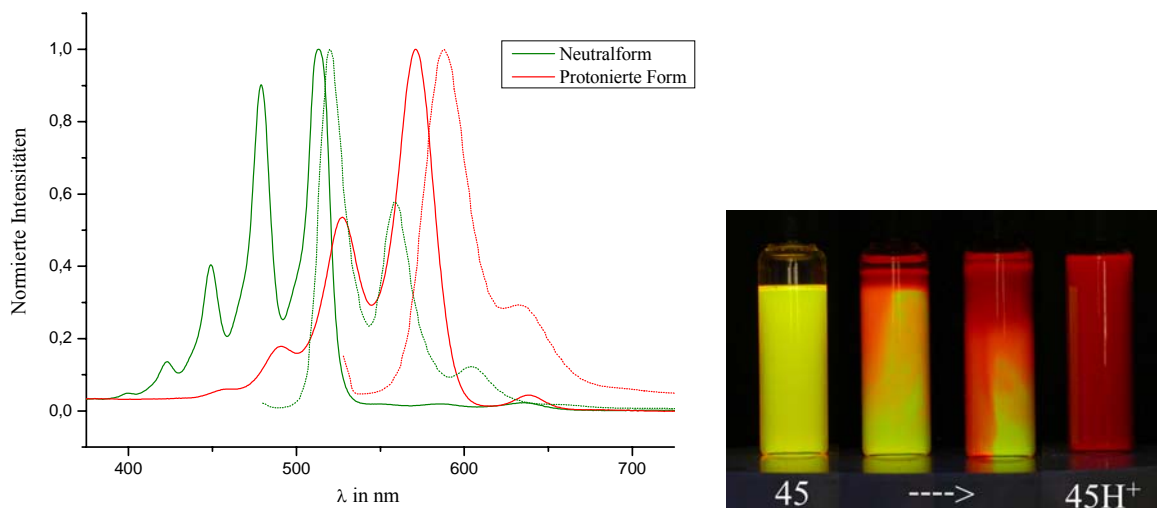


Abb. 25: pH-Abhängigkeit von Absorptionsspekten (durchgezogen) und Emissionsspektren (unterbrochen) von Derivat **45**

So ließen sich die mit H_2SO_4 protonierten Systeme mit CHCl_3 aus der wässrigen Phase extrahieren, hingegen versagte die Extraktion mit dem Chloridion. Aus HCl konnten Einkristalle gewonnen werden, welche eine Röntgenkristallstrukturanalyse erlaubten und damit den endgültigen Strukturbeweis für **45** erbrachten. Demzufolge liegt **45** in der doppelt protonierten Form vor und bildet über die Chloridionen Wasserstoffbrücken zu je zwei Molekülen Wasser aus. Bei einer Betrachtung der stukturelevanten Bindungsabstände wird die chinoide Form von **45** bestätigt (Abb. 26). So sind selbst in der protonierten Form die Doppelbindungsabstände ($\text{C7-N2} = 1.321 \text{ \AA}$, $\text{C8-N3a} = 1.323 \text{ \AA}$) um 0.01 \AA kürzer als die entsprechenden ($\text{C7-N3} = 1.334 \text{ \AA}$, $\text{C8-N1} = 1.350 \text{ \AA}$) Einfachbindungen.

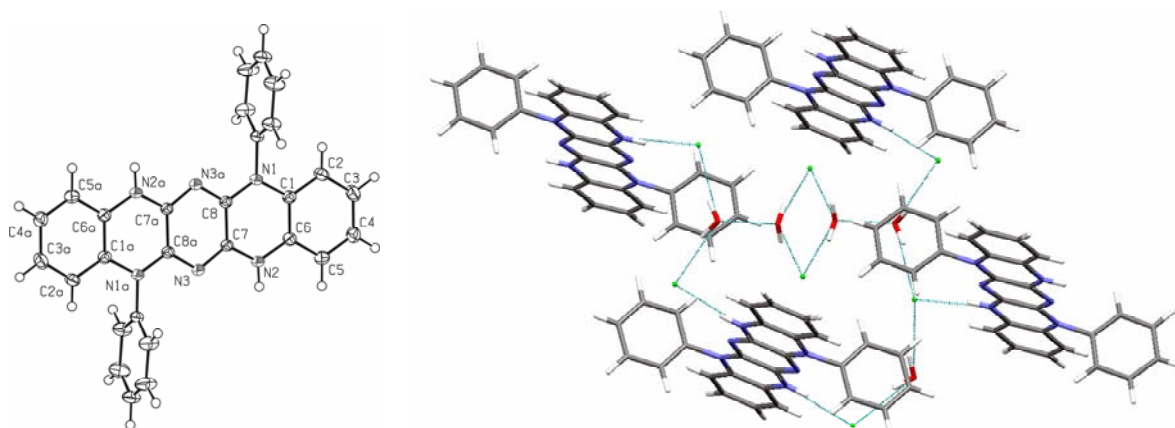


Abb. 26: Festkörperstruktur und Packungseffekte des chinoiden Systems **45**

Hingegen weisen Bindungsabstände des mesoionischen 5,7-Bis-(phenyl)-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-Hexaaza-pentacens **44**, welches sich durch mehrere Grenzformeln beschreiben lässt, eine partielle Verkürzung von C7-N2 (1.323 Å), C8-N4 (1.326 Å), C16-N6 (1.330 Å) und C15-N6 (1.327 Å) auf. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die Ladungsschwerpunkte im mittleren Pyrazinring an den Positionen N3 und N6 lokalisiert sind. Wie auch bei dessen Konstitutionsisomer, zeigt **44** aufgrund der π -Wechselwirkungen ausgeprägte Packungseffekte in den Festkörperstrukturen. So bilden sich bevorzugt Dimere aus, welche wiederum „Molekulare Stapel“ formen (Abb. 27).

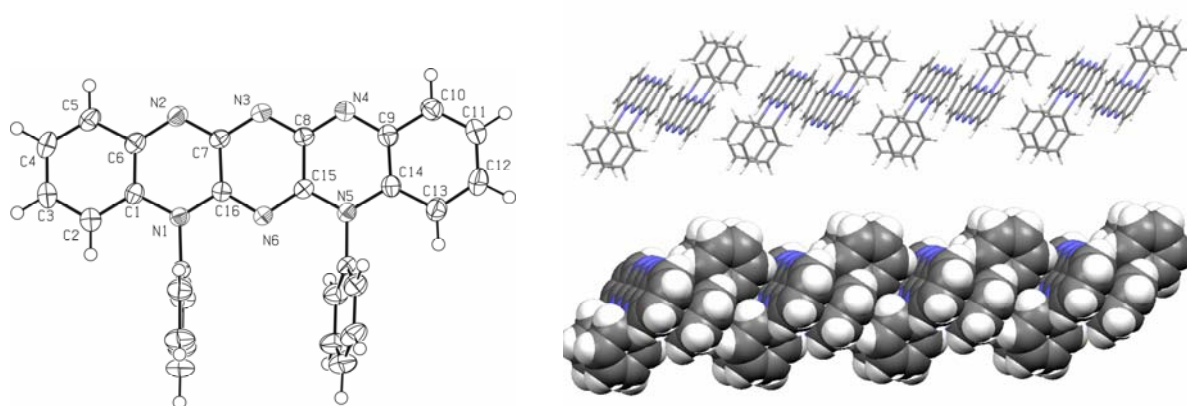


Abb. 27: Festkörperstruktur und Packungseffekte des Mesoions **44**

Spektroskopisch zeichnet sich **44** durch eine Absorption im langwelligen Spektralbereich (UV/VIS: $\lambda_{\text{max Ex}} = 612 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max Em}} = 644 \text{ nm}$, $\phi = 0,75$) aus, wobei weniger stark ausgeprägte Banden für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zu verzeichnen waren. Aus den spektroskopischen Untersuchungen ging hervor, dass **44** eine negative Solvatochromie aufweist, was eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions-/Emissionsmaxima bei steigender LM-Polarität bedingt. Hierbei werden die Analogien zu ähnlichen literaturbekannten Systemen wie **42** deutlich^[58].

Wie aus den Strukturen der Oligoaza-acene **9b** und **44** ersichtlich ist, sind die kationisch geladenen Systeme **9b** formal als N3-Alkylierungsprodukte von **44** zu betrachten, wobei eine Hypsochromie von **44** zu **9b** um 84 nm auftritt (Abb. 28).

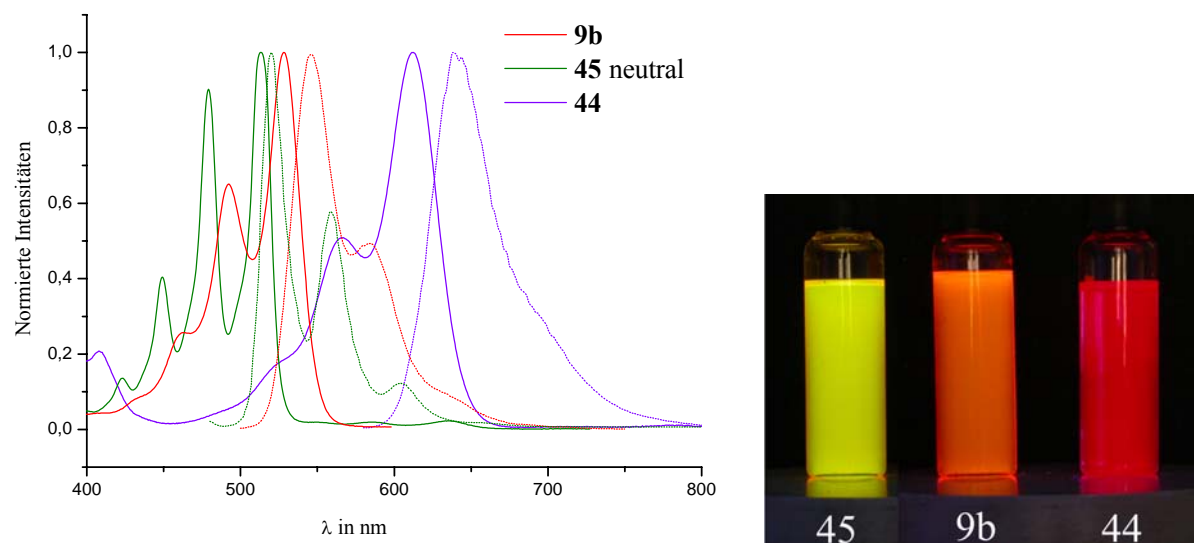


Abb. 28: Absorptionsspektren (durchgezogen) und Emissionsspektren (unterbrochen) von **9b**, **44**, **45**

In Analogie hierzu zeigten die Mesoionen **44**, ähnlich der chinoiden Systeme der Fluorinidine von FISCHER und HEPP^[67] oder auch der von STÖCKNER^[59] synthetisierten Systeme bei einer Protonierung mit Mineralsäuren (**44H⁺**) eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbanden um 37 nm, einhergehend mit einer stärkeren Strukturierung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (Abb. 29). Ebenso zeigte das kationische Hexaaza-pentacene **9a** bei einer Protonierung mit HCl eine vergleichsweise geringe hypsochrome Verschiebung von 5 nm.

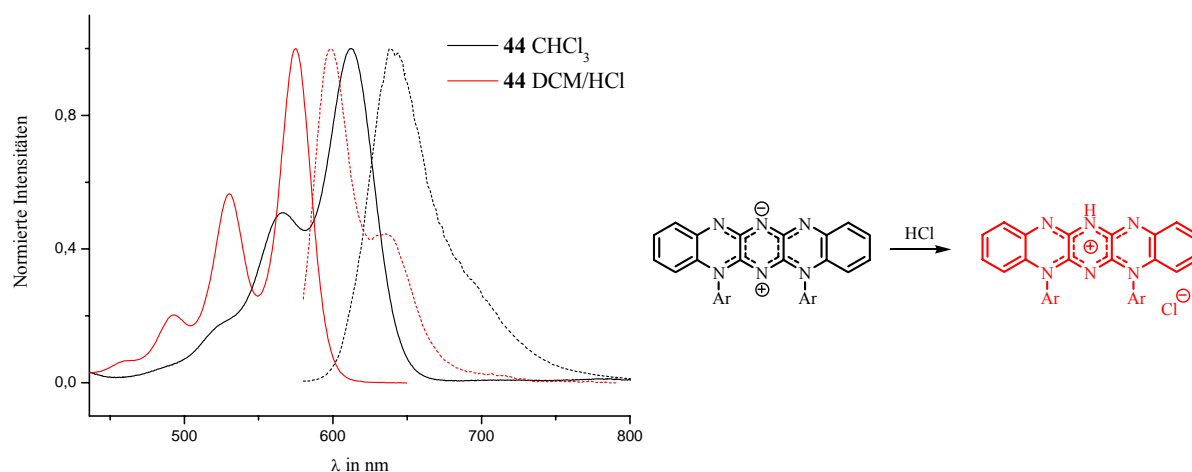


Abb.29: Absorptionsspektren (durchgezogen) und Emissionsspektren (unterbrochen) von **44** und **44H⁺**

Neben den UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften erwiesen sich die Hexaaza-pentacene **9**, **44** und **45** als redoxaktiv. Cyclovoltammetrische Messungen belegen, dass die Systeme **44/45** in zwei Stufen reversibel reduzierbar sind (**44L/45L**), sowie die Existenz mindestens einer oxidierten Form. Im Gegensatz hierzu weisen die kationischen Derivate **9** nur je eine reversible Reduktions- und Oxidationsstufe auf (siehe Anhang).

Im Einklang mit den CV-Messungen konnten die Systeme **44/45** in wässrigen THF/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ chemisch reduziert werden. Die so generierten Leukoformen (**L**) weisen eine ausgesprochene Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff auf und ergeben unter rascher Reoxidation den Ausgangsstoff. Die Oxidationsempfindlichkeit von **45L** ist so groß, dass es bis dato nicht gelang, dieses UV/VIS-spektroskopisch zu charakterisieren. Hingegen konnte die Leucoform **44L** hinreichend lange stabilisiert werden.

Die mit dem Übergang vom mesoionischen zum aromatischen System einhergehende hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden (UV/VIS: $\lambda_{\text{max Ex}} = 466 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max Em}} = 546 \text{ nm}$) und der große Stokes-shift von ca. 65 nm sind in der Leucoform offensichtlich.

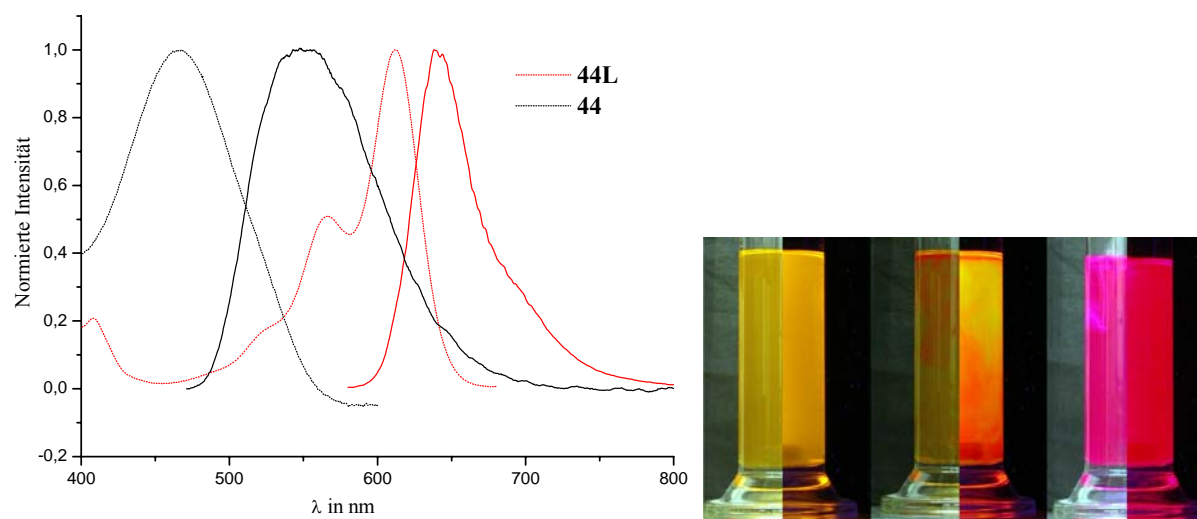


Abb. 30: Absorptionsspektren (durchgezogen) und Emissionsspektren (unterbrochen) von **44** und **44L**

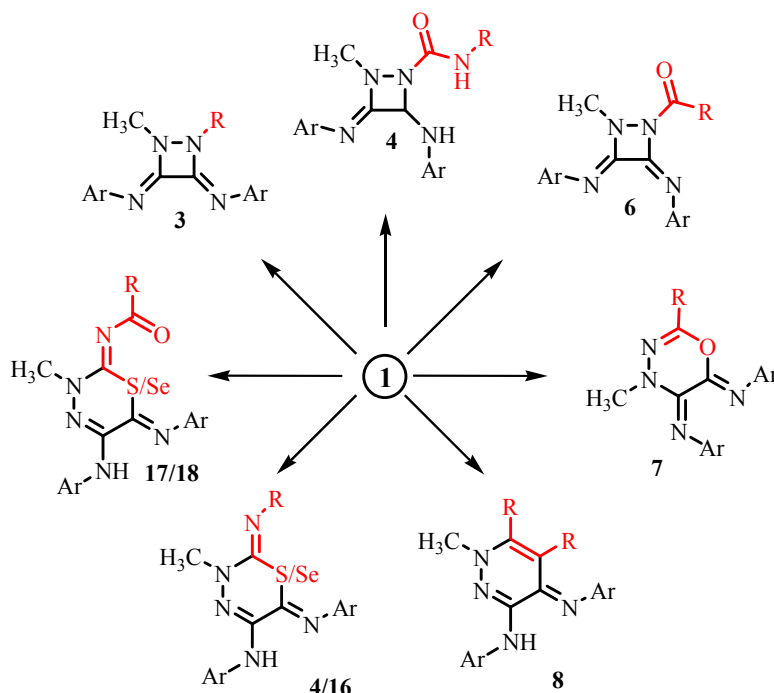
Diese ersten experimentellen Befunde für derartige Systeme signalisieren ein breites Anwendungsfeld. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt befinden sich bereits weitere vertiefende Untersuchungen in Arbeit, auf die an dieser Stelle allerdings nicht mehr eingegangen werden kann.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dieser Arbeit werden neue grundlegende Reaktionswege von viergliedrigen Heterozyklen, den Δ^2 -1,2-Diazetinen (**1**), aufgezeigt.

Es konnte erfolgreich demonstriert werden, dass sich Vieringsysteme des Typs **1** aufgrund ihrer Ringspannung und ihrer Sollbruchstellen regioselektiv zu einem breiten Spektrum hochsubstituierter Heterocyclen ringtransformieren lassen.

Als Reaktionspartner wurden erfolgreich eingesetzt: Alkyl- und Acylhalogenide, Säureanhydride, Heterocumulene der Kohlensäurereihe $R-N=C=X$ ($X:O,S,Se$) und deren Acylderivate, sowie eine Serie unterschiedlicher Ketone. In größtenteils guten bis sehr guten Ausbeuten wurden isoliert und strukturell charakterisiert: 1,2-Diazetidine **3,4,6**, 1,3,4-Oxadiazine **7**, 1,3,4-Thiadiazine **5/17**, 1,3,4-Selenadiazine **16/18** und 1,4-Dihydropyridazine **8**.

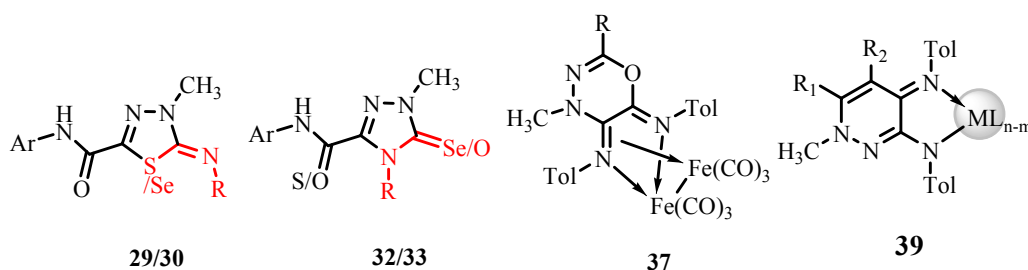


Die N,N'-Dialkylderivate **3** sind ebenfalls Ringtransformationen zugänglich, wobei neuartige Spiro-bis-heterocyclen **20** zugänglich werden. 1,3,4-Thiadiazine **5/17** und ihre Selen-Analoga **16/18** konnten nicht nur in hoher struktureller Variabilität synthetisiert werden, sondern bieten durch Ringkontraktionsreaktionen einen Zugang zu neuartigen 1,3,4-Thia(Selena)diazolen **29/30** und 1,2,4-Triazolen **32/33**.

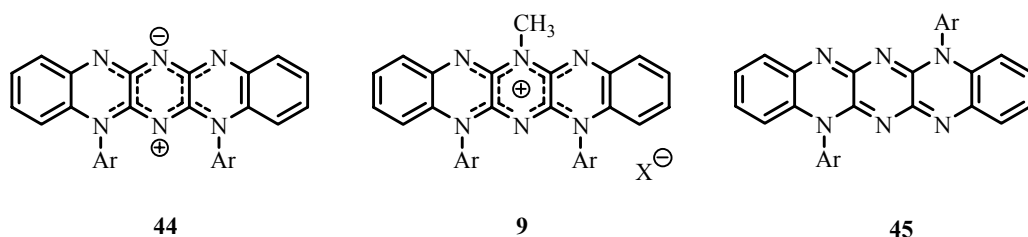
In Kooperation mit WESTON und FLAMMERSHEIM konnten wichtige mechanistische Details der Acylierungs-Ringtransformations-Kaskaden aufgeklärt und strukturelle Besonderheiten, wie die „noncovalent chalcogene interactions“ herausgearbeitet werden. Einen wichtigen Beitrag zum mechanistischen Verständnis lieferten dabei die Ringtransformationsprodukte der erstmals hier beschriebenen „unsymmetrischen Δ^2 -1,2-Diazetine“.

Die Eignung der 1,3,4-Oxadiazine **7** als ungeladene, wie auch der 1,4-Dihydropyridazine **8** als geladene Komplexliganden für Übergangsmetalle wurde u.a. in Kooperation mit IMHOF demonstriert und ist Beleg für eine interessante Folgechemie.

Ein Teil der erstmalig synthetisierten Verbindungen wurde in Zusammenarbeit mit KLIMESOVA (Fakultät für Pharmazie, Karls-Universität Hradec Kralove) biologischen Testungen unterzogen. Die ermittelten Aktivitäten gegen die Tuberkulosestämme *M. tuberculosis*, *M. avium* und *M. kansasii* könnten die Grundlage zur Entwicklung neuer Leitstrukturen bilden.



Basierend auf der Struktur eines photochemischen Abbauproduktes von **1** wurden zwei Retrosynthesen für die Darstellung neuartiger Hexaaza-pentacene konzipiert und die linear ringannelierten Systeme **9**, **44-45** erfolgreich dargestellt. Hierbei konnten sowohl interessante strukturelle, als auch spektroskopische Details für diese Derivate erhalten werden. Besonders herauszuheben sind ihre ausgeprägten azido- und sovatochromen Eigenschaften und die Reversibilität ihrer Oxidation und Reduktion. Der nächste Schritt, die Übertragung der hier aufgezeigten Reaktionswege von Modellverbindung **46** auf weitere N-substituierte Arylamine, bietet die Möglichkeit, gezielt funktionalisierte Chromophore mit entsprechenden optoelektronischen Eigenschaften (Push-Pull-Systeme, n-Typ-Halbleiter, NLO etc.) nach einem modularen Prinzip aufzubauen.



8. Experimenteller Teil

8.1 Reagenzien und Geräte

Die umgesetzten Substanzen waren von kommerzieller Qualität. Lösungsmittel wurden durch die üblichen Standardmethoden getrocknet. Alle Reaktionen wurden unter einer Argonschutzgasatmosphäre ausgeführt und deren Verlauf mittels Dünnschichtchromatographie nach der aufsteigenden Methode verfolgt: Dabei wurden DC-Fertigplatten *Polygram SIL G/UV₂₅₄* (Schicht: 0.2mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) bzw. *Polygram ALOX N/UV₂₅₄* (Schicht: 0.2mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator) der Firma *ROTH* verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht bei 254 und 366nm. Für die präparative Säulenchromatographie dienten als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040-0.063mm) bzw. Aluminiumoxid 90 (Korngröße: 0.063-0.0209mm; Aktivitätsstufe: 5) der Firma *MERCK*. Die Schmelzpunkte wurden mit dem digitalen Schmelzpunktgerät KSPS 1000 der Firma *KRÜSS* bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Digital Division FTS 25 Spektrometer der Firma *Bio Rad* im ATR-Verfahren, die der UV/VIS-Spektren an einem UNICAM UV 500-Spektrometer der *Thermo Electron Corporation* und die der Fluoreszenzspektren an einem Spektrofluorometer FP-6500 der Firma *JASCO* bzw. LS50B der Firma *PERKIN ELMER*. Die Massenspektren wurden entweder am TRIO 2000 der Firma *FISONS* oder an einem Gerät *Finnagen MAT SSQ 710* aufgenommen. Zykelvoltammetrische Messungen erfolgten an einem Metrohm 663VA und die DSC- Analysen wurden an einem DSC7 der Firma *PERKIN ELMER* ausgeführt.

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an AVANCE 200-, AC-250-, AVANCE 400- bzw. DRC-400-Spektrometern der Firma *BRUKER*. Die Signale der Spektren werden wie folgt aufgelistet: Wert der chemischen Verschiebung in ppm (Multiplizität, Integral, gegebenenfalls Kopplungskonstante in Hz, Zuordnung). Dabei wird die Feinstruktur der Signale durch s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, h = Hexlett, sept = septett, m = (Pseudo)-Multipllett, dd = Doppeldublett) angegeben. Als interner Standard dienten die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel. Die ⁷⁷Se-NMR-Spektren wurden mit Me₂Se ($\delta = 0$ ppm) als externen Standard vermessen. Die kristallographische Strukturbestimmung und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) bei -90°C. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht^[68, 69].

Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS ^[70, 71]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97 ^[70, 71]). Zur Darstellung der Strukturen dienten die Programme XP, Platon und Mercury^[72].

8.2 Synthesevorschrift zur Darstellung der Δ^2 -1,2-Diazetine **1** und 1,2-Diazetidine **3**

In einem Reaktionskolben werden 50mL THF und 0,4mol TEA vorgelegt und auf -20°C (**1**) bzw. 0°C (**1g**, **1k**, **3a**) gekühlt. Hierzu werden zeitgleich je 0,1mol der verwendeten *Bis*-oxallylimidoylechloride (**2**) und der freien Basen der N-Alkylhydrazine bzw. N,N'-*Bis*-alkylhydrazine in zwei separaten Tropftrichtern in je 100mL THF gelöst und langsam, äquimolar in die Vorlage getropft. Bei Verwendung der Hydrazinhydrochloride werden diese vorgelegt und das TEA zudosiert. Nach erfolgtem Umsatz (DC, Al₂O₃, Toluol/Aceton 20:1) wird die Reaktionslösung vom entstandenen TEA*HCl abfiltriert und mittels Vakuumdestillation bei 20°C bis zur Trockne eingengt. Sollte das erhaltene, anfangs ölige Rohprodukt sich nicht verfestigen, werden Impfkörner des Produkts, zur Einleitung der Kristallisation, oder aber wiederum TEA*HCl zugesetzt. Eine Rekristallisation aus wässrigen MeOH oder Aceton liefert **1** in Form gelber kristalliner Nadeln. Die Derivate **1g**, **1k**, **3a** werden säulenchromatographisch (Al₂O₃, *n*-Heptan/Toluol 2:1) gereinigt und aus *n*-Heptan umkristallisiert. Die labilen Derivate von **1** werden nach der Filtration des TEA*HCl ohne weitere Aufreinigungsschritte als Substrate für die nachfolgenden Reaktionen verwendet.

1a 1-Methyl-3-(4-methylphenylamino)-4-(4-methylphenylimino)- Δ^2 -1,2 Diazetin

Summenformel: C₁₇H₁₈N₄, 278.35g/mol

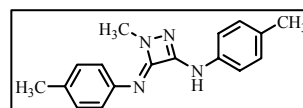
Ausbeute: 63-90%, zitronengelbe Kristalle, Smp.: 143.0°C dec.

MS (DEI) m/z: 278 [M⁺], 235, 161, 145, 131, 118, 91, 43

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 9.05 (s, 1H, NH); 7.39 (d, 2H, J = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 7.17- 7.07 (m, 6H, CH_{Ar}); 2.59 (s, 3H, CH₃N); 2.32, 2.27 (s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm

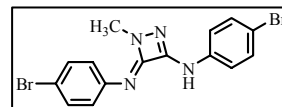
¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 155.11, 154.13 (C_{imin}), 139.14, 135.43, 133.61, 127.42, 127.32, 121.82, 115.64 (C_{Ar}); 37.77 (CH₃N); 18.20, 18.00 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 73.35; H, 6.52; N, 20.13, gef.: C, 73.11; H, 6.43; N, 19.89



1c *1-Methyl-3-(4-bromophenylamino)-4-(4-bromophenylimino)- Δ^2 -1,2 Diazetin*Summenformel: C₁₅H₁₂Br₂N₄, 408.09 g/mol

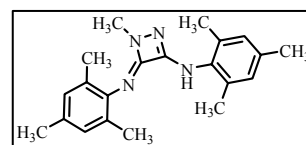
Ausbeute: 50%, gelbe Kristalle, Smp.: 134.5°C, dec.

MS (DEI) m/z: 407 [M⁺ ⁷⁹Br⁸¹Br], 391, 379, 364, 351, 326, 288, 237, 227, 183, 156, 102, 90, 76¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 9.39 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.43 (s, 4H, CH_{Ar}); 7.10 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz CH_{Ar}); 2.6 (s, 3H, CH₃N) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 157.91, 157.70, 143.58, 139.75, 132.98, 132.76, 126.24, 120.40, 120.01, 115.17 (C_{Ar}, C_{imin}); 40.61 (CH₃N) ppm**1g** *1-Methyl-3-(mesitylamino)-4-(mesitylphenylimino)- Δ^2 -1,2 Diazetin*Summenformel: C₂₁H₂₆N₄, 334.58 g/mol

Ausbeute: 54%, gelbe Kristalle, Smp.: 142.4°C

MS (DEI) m/z: 334 [M⁺], 319, 189, 174, 159, 146, 91, 77¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 8.06, 7.96 (s, 1H, NH); 6.82 (s, 4H, CH_{Ar}); 3.00-2.00 (m, 21H, CH₃N, CH₃(mes)) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 159.44, 156.54 (C_{imin}), 141.36, 136.76, 135.52, 133.84, 129.57, 129.28, 129.10, 127.73, 127.43 (C_{Ar}); 40.59 (CH₃N); 20.87, 18.65 (CH₃(mes)) ppm

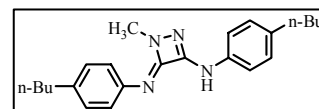
EA: ber.: C, 75.41; H, 7.84; N, 16.75, gef.: C, 75.23; H, 7.89; N, 16.67

**1h** *1-Methyl-3-(4-n-butylphenylamino)-4-(4-n-butylphenylimino)- Δ^2 -1,2 Diazetin*Summenformel: C₂₃H₃₀N₄, 362.51 g/mol

Ausbeute: 58%, gelbe schuppig-wachsige Kristalle, Smp.: 110.5-115.7°C, dec.

MS (DEI) m/z: 362 [M⁺], 319, 263, 214, 203, 188, 131, 106, 91, 77¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 9.03 (s, 1H, NH); 7.42 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.26-6.96 (m, 6H, CH_{Ar}); 2.68-2.48 (m, 7H, CH₃N, CH₂); 1.68-1.49 (m, 4H, CH₂); 1.45-1.25 (m, 4H, CH₂); 1.00-0.84 (m, 6H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 155.14, 154.12, 139.34, 138.61, 135.60, 134.20, 126.76, 126.70, 121.80, 115.66 (C_{Ar}, C_{imin}); 37.81 (CH₃N); 33.11, 32.94, 31.93, 31.77, 20.34, 20.25 (CH₂); 11.44 (CH₃) ppm

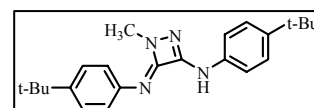
EA: ber.: C, 76.20; H, 8.34; N, 15.46, gef.: C, 76.16; H, 8.46; N, 15.45

**1i** *1-Methyl-3-(4-t-butylphenylamino)-4-(4-t-butylphenylimino)- Δ^2 -1,2 Diazetin*Summenformel: C₂₃H₃₀N₄, 362.51 g/mol

Ausbeute: 64%, gelbe Kristalle, Smp.: 136.3°C, dec.

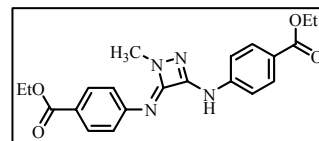
MS (DEI) m/z: 362 [M⁺], 337, 214, 203, 188, 173, 159, 131, 115, 91, 77¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 9.04 (s, 1H, NH); 7.50-7.30 (m, 6H, CH_{Ar}); 7.14 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 2.61 (s, 3H, CH₃N); 1.33, 1.31 (2s, 18H, (CH₃)₃C) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 155.20, 154.16, 146.75, 142.42, 139.07, 135.31, 123.69, 123.58, 121.57, 115.44 (C_{Ar}, C_{imin}); 37.87 (CH₃N); 32.28, 31.97 ((CH₃)₃C); 28.94, 28.83 ((CH₃)₃C) ppm

EA: ber.: C, 76.20; H, 8.34; N, 15.46, gef.: C, 75.99; H, 8.36; N, 14.95



1j *1-Methyl-3-(4-carboxyethylphenylamino)-4-(4-carboxyethylphenylimino)-Δ²-1,2-Diazetin*Summenformel: C₂₁H₂₂N₄O₄, 394.42 g/mol

Ausbeute: 50%, gelb-orange Kristalle, Smp.: 128.4-130.8°C, dec.

MS (DEI) m/z: 394 [M⁺], 366, 351, 349, 338, 321, 293, 265, 230, 219, 204, 190, 165, 159, 120¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 9.60 (s, 1H, NH); 8.08-7.91 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.56 (d, 2H, J = 8.9 Hz, CH_{Ar}); 7.22 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 4.39-4.25 (m, 4H, CH₂); 2.61 (s, 3H, CH₃N); 1.40-1.31 (m, 6H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 163.16, 163.08 (C=O); 155.00, 145.77, 141.46, 128.67, 128.42, 125.99, 122.31, 120.72, 115.18 (C_{Ar}, C_{imin}); 58.51, 58.17 (CH₂O); 37.76 (CH₃N); 11.82, 11.76 (CH₃) ppm

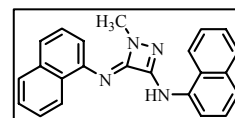
EA: ber.: C, 63.95; H, 5.62; N, 14.20, gef.: C, 63.82; H, 5.80; N, 14.10

1k *1-Methyl-3-(1-naphthylamino)-4-(1-naphthylimino)-Δ²-1,2-Diazetin*Summenformel: C₂₃H₁₈N₄, 350.42 g/mol

Ausbeute: 43%, dunkel-gelbes Pulver, Smp.: 180.4-181.7°C, dec.

MS (DEI) m/z: 350 [M⁺], 320, 293, 208, 182, 168, 143, 115, 89, 63¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): siehe CD-Anhang¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): siehe CD-Anhang

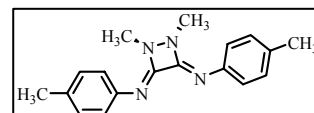
EA: ber.: C, 78.83; H, 5.18; N, 15.99, gef.: C, 77.98; H, 5.12; N, 15.68

**3a** *1,2-Dimethyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetidind*Summenformel: C₁₈H₂₀N₄, 292.38 g/mol

Ausbeute: 50%, gelbe Kristalle, Smp.: 88.1°C

MS (DEI) m/z: 292 [M⁺], 264, 234, 187, 175, 146, 117, 91 58¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.55 (d, 2H, J = 7.7 Hz, CH_{Ar}); 7.16-6.19 (m, 6H, CH_{Ar}); 2.99-2.64 (m, 6H, CH₃N); 2.32-2.17 (m, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 155.10, 154.91 (C_{imin}); 143.23, 136.12, 135.38, 130.14, 129.71, 128.97 125.16, 122.86, 121.30 (C_{Ar}); 39.10, 38.87 (CH₃N); 21.14, 21.00 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 73.94; H, 6.89; N, 19.16, gef.: C, 74.10; H, 6.94; N, 18.92



8.3 Synthesevorschrift zur Darstellung der 1,2-Diazetidin-1-carboxamide **4**, 1,3,4-Thiadiazine **5** und 1,3,4-Selenadiazine **16**

In einem Schlenkgefäß werden 2mmol des entsprechenden Δ^2 -1,2-Diazetins (**1**), 20mL THF vorgelegt, auf -20°C gekühlt und 2.2mmol der verwendeten Isocyanate, Isothiocyanate bzw. Isoselenocyanate werden, gelöst in 5-10mL THF, langsam zugetropft. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Nach vollständigem Umsatz von **1** (DC, Al_2O_3 , Toluol/Aceton 20:1) wird das Reaktionsgemisch mittels Vakuumdestillation bis zur Trockne eingengt und die erhaltenen Rohprodukte aus *n*-Heptan/Toluol 1:1, *n*-Heptan/Chloroform 2:1 (**4,5,16**) oder wässrigen Methanol (**5,16**) umkristallisiert.

4a 2-Methyl-3,4-bis(p-tolylimino)-N-isopropyl-1,2-diazetidin-1-carboxamid

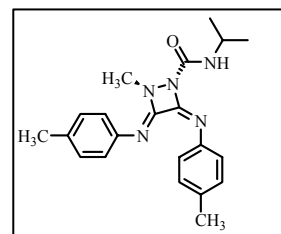
Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$, 363.46 g/mol

Ausbeute: 61%, gelbes amorphes Pulver, Smp.: $81-84^\circ\text{C}$

MS (DEI) m/z: 363 [M^+], 278, 246, 204, 172, 161, 146, 118, 91, 70, 42

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): siehe CD-Anhang

^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 153.88, 151.81, 146.46, 141.03, 140.24, 137.20, 135.84, 129.52, 128.40, 122.55, 120.87, 120.27 (C_{Ar} , C_{imin}); 42.51, 40.81 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_3N); 23.01 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 21.16, 21.00 ($\text{CH}_{3(\text{tol})}$) ppm



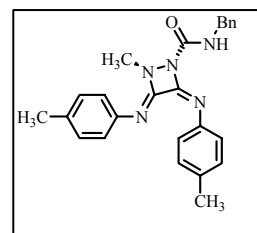
4b 2-Methyl-3,4-bis(p-tolylimino)-N-benzyl-1,2-diazetidin-1-carboxamid

Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$, 411.50 g/mol

Ausbeute: 50%, gelbes amorphes Pulver, Smp.: $107-110^\circ\text{C}$

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): siehe CD- Anhang

^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): siehe CD- Anhang



4c 2-Methyl-3,4-bis(p-tolylimino)-N-phenyl-1,2-diazetidin-1-carboxamid

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$, 397.47 g/mol

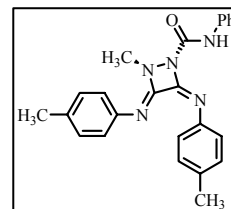
Ausbeute: 72%, gelbe nadelartige Kristalle, Smp.: 108°C

MS (DEI) m/z: 397 [M^+], 278, 235, 161, 146, 119, 91

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3): δ = 9.27 (s, 1H, NH); 7.70 (d, 2H, J = 7.6 Hz, CH_{Ar}); 7.55-6.26 (m, 11H, CH_{Ar}); 2.97 (s, 3H, CH_3N); 2.40, 2.37 (s, 6H, $\text{CH}_{3(\text{tol})}$) ppm

^{13}C -NMR (100MHz, CDCl_3): δ = 151.62, 151.43, 146.09, 140.81, 139.79, 137.56, 137.54, 136.22, 129.65, 129.11, 124.89, 123.97, 122.65, 119.51 (C_{Ar} , C_{imin}); 40.77 (CH_3N); 21.45, 21.06 ($\text{CH}_{3(\text{tol})}$) ppm

EA: ber.: C, 72.52; H, 5.83; N, 17.62, gef.: C, 72.38; H, 5.78; N, 17.37



5a 3-Methyl-2-(methylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₁₉H₂₁N₅S, 351.47 g/mol

Ausbeute: 93%, orange Kristalle, Smp.: 134°C

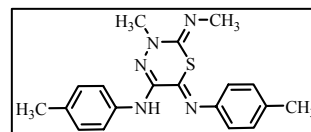
MS (DEI) m/z: 351 [M⁺], 268, 234, 161, 132, 118, 107, 91, 43

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (s, 1H, NH); 7.45 (d, 2H, J = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 7.23 (d, 2H, J = 8.7 Hz, CH_{Ar}); 7.10 (d, 2H, J = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 6.86 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 3.54 (s, 3H, CH₃N); 2.98 (s, 3H, CH₃-N); 2.38, 2.31 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 145.09, 144.82, 142.66, 137.59, 135.53, 133.18, 130.85, 130.07, 129.34, 119.72, 118.22 (C_{Ar}, C_{imin}); 42.76, 35.99 (CH₃N); 21.04, 20.70 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 64.93; H, 6.02; N, 19.93; S, 9.12, gef.: C, 64.82; H, 6.12; N, 19.53; S, 8.75

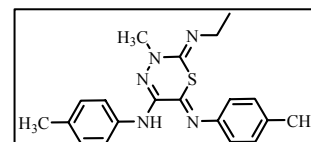
RKSA: fo2970

**5b** 3-Methyl-2-(ethylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₀H₂₃N₅S, 365.50 g/mol

Ausbeute: 93%, gelbe Kristalle, Smp.: 147°C

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (s, 1H, NH); 7.49 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.26 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 7.14 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 6.90 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 3.60 (s, 3H, CH₃-N); 3.21 (q, 2H, J = 7.5 Hz, CH₂); 2.42, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.22 (t, 3H, J = 7.5 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ = 145.31, 144.89, 140.35, 137.72, 135.48, 133.15, 130.78, 130.09, 129.38, 119.81, 118.23 (C_{Ar}, C_{imin}); 43.79, 42.89 (CH₂, NCH₃); 21.09, 20.76 (CH_{3(tol)}); 16.23 (CH₃) ppm

**5c** 3-Methyl-2-(isopropylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₁H₂₅N₅S, 379.52 g/mol

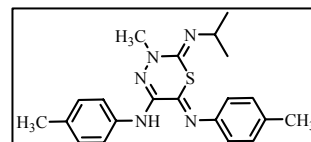
Ausbeute: 93%, gelbe Kristalle, Smp.: 138°C

MS (DEI) m/z: 379 [M⁺], 247, 161, 118, 91, 77, 43

¹H-NMR (250MHz, THF): δ = 7.85 (s, 1H, NH); 7.50 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH_{Ar}); 7.20 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 7.04 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.85 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.46 (s, 3H, CH₃N); 3.44 (sept, J = 6.1 Hz, CH); 2.33, 2.26 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.04 (d, 6H, J = 6.1 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF): δ = 143.40, 143.34, 136.27, 136.18, 133.11, 131.56, 128.06, 127.89, 126.92, 117.62, 116.29 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 47.65 (CH(CH₃)₂); 40.17 (CH₃N); 21.54 (CH(CH₃)₂); 18.24, 18.00 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 66.46; H, 6.64; N, 18.45; S, 8.45, gef.: C, 66.44; H, 6.90; N, 18.28; S, 8.23



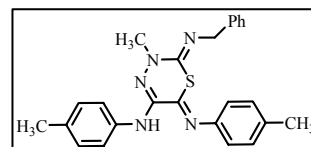
5d 3-Methyl-2-(benzylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₅H₂₅N₅S, 427.56 g/mol

Ausbeute: 87%, gelbe Kristalle, Smp.: 141°C

MS (DEI) m/z: 427 [M⁺], 336, 310, 277, 235, 161, 132, 118, 91, 43¹H-NMR (400MHz, THF-d₈): δ = 7.92 (s, 1H, NH); 7.53 (d, 2H, J = 8.4 Hz,CH_{Ar}); 7.31 (d, 2H, J = 7.6 Hz, CH_{Ar}); 7.25-7.22 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.14 (t, 1H, J = 7.2 Hz, CH_{Ar}); 7.06 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 4.31 (s, 2H, CH₂); 2.51 (s, 3H, CH₃N); 2.35, 2.27 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (100MHz, THF-d₈): δ = 146.17, 145.73, 141.74, 141.46, 138.98, 136.04, 134.64, 131.02, 130.70, 129.70, 128.68, 127.87, 126.94, 120.40, 119.23 (C_{Ar}, C_{imin}); 53.01 (CH₂); 42.91 (CH₃N); 20.97 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 70.23; H, 5.89; N, 16.38; S, 7.50, gef.: C, 70.18; H, 6.08; N, 16.51; S, 7.36

RKSA: fo2215

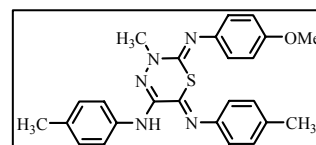
**5e** 3-Methyl-2-(4-methoxyphenylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₅H₂₅N₅OS, 443.56 g/mol

Ausbeute: 89%, orange-gelbe Kristalle, Smp.: 150-157°C

MS (DEI) m/z: 443 [M⁺], 326, 311, 235, 165, 161, 118, 91, 65¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 7.78 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, J = 8.4 Hz,CH_{Ar}); 7.20-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.85-6.72 (m, 6H, CH_{Ar}); 3.77, 3.74 (2s, 6H, CH₃N, CH₃O); 2.37, 2.34 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ = 156.05, 144.61, 144.19, 141.83, 140.42, 137.42, 135.65, 134.58, 131.17, 130.07, 129.43, 122.76, 119.77, 118.48, 114.65 (C_{Ar}, C_{imin}); 55.39 (CH₃O); 43.41 (CH₃N); 21.04, 20.79 (CH_{3(tol)}) ppm

UV/VIS (THF; c = 0,04 mmol/L): λ (log ε) = 231 (4.384); 295 (4.447); 419 (3.840) nm.

EA: ber.: C, 67.69; H, 5.68; N, 15.79; S, 7.23, gef.: C, 67.68; H, 5.79; N, 15.78; S, 7.15

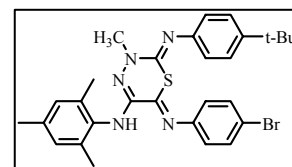
**5f** 3-Methyl-2-(4-t-butylphenylimino)-5-mesitylamino-6-(4-bromophenylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₉H₃₂BrN₅S, 562.57 g/mol

Ausbeute: n.d., gelbe Kristalle, Smp.: 187°C

MS (DEI) m/z: 563 [M⁺ ⁸¹Br], 546, 380, 365, 247, 189, 176, 146, 131, 117, 91¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.29 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 6.95 (s, 2H, CH_{Ar}); 6.90-6.71 (m, 5H, NH, CH_{Ar}); 3.78 (s, 3H, CH₃N); 2.33, 2.31 (2s, 9H, CH_{3(mes)}); 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 146.47, 146.01, 145.40, 144.15, 140.94, 135.77, 135.54, 135.02, 133.56, 132.49, 128.78, 126.21, 121.81, 121.23, 118.88 (C_{Ar}, C_{imin}); 43.54 (CH₃N); 34.30 (C(CH₃)₃); 31.43 (C(CH₃)₃); 20.95, 18.69 (CH_{3(mes)}) ppm

EA: ber.: C, 61.91; H, 5.73; Br, 14.20; N, 12.45; S, 5.70, gef.: C, 61.85; H, 5.68; Br, n.d.; N, 12.46; S, 5.80

RKSA: fo 3223

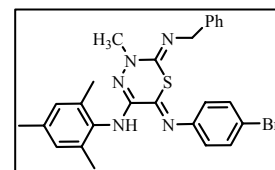


5g 3-Methyl-2-(benzylimino)-5-mesitylamino-6-(4-bromophenylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₆H₂₆BrN₃S, 520.49 g/mol

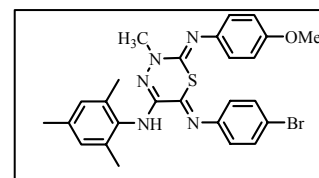
Ausbeute: n.d., gelbe watteartige Kristalle, Smp.: 95°C

MS (DEI) m/z: 521 [M⁺ ⁸¹Br], 448, 383, 338, 247, 189, 159, 146, 131, 119, 91, 77¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.42-7.20 (m, 5H, CH_{Ar}); 7.04-6.88 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.74 (s, 1H, NH); 4.39 (s, 1H, CH₂); 3.47 (s, 3H, CH₃N); 2.34, 2.31 (2s, 9H, CH_{3(mes)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 146.64, 145.67, 141.47, 140.10, 135.39, 134.98, 134.53, 133.76, 132.65, 129.18, 128.78, 128.29, 127.28, 126.64, 121.76, 118.94 (C_{Ar}, C_{imin}); 52.55 (CH₂); 43.22 (CH₃N); 20.96, 18.71 (CH_{3(mes)}) ppm

EA: ber.: C, 60.00; H, 5.03; Br, 15.35; N, 13.46; S, 6.16, gef.: C, 59.85; H, 5.00; Br, n.d.; N, 13.37; S, 5.93

**5h** 3-Methyl-2-(4-methoxyphenylimino)-5-mesitylamino-6-(4-bromophenylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazinSummenformel: C₂₆H₂₆BrN₃OS, 536.49 g/mol

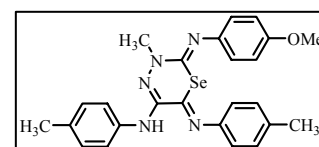
Ausbeute: n.d, orange-gelbe Kristalle, Smp.: 186-188°C

MS (DEI) m/z: 537 [M⁺], 354, 247, 189, 146, 131, 119, 91, 77¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 6.95 (s, 2H, CH_{Ar}); 6.90-6.67 (m, 7H, NH, CH_{Ar}); 3.77, 3.50 (2s, 6H, CH₃N, CH₃O); 2.33, 2.31 (2s, 9H, CH_{3(mes)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 156.14, 146.05, 145.47, 141.80, 140.26, 135.75, 135.56, 135.02, 133.55, 132.57, 128.80, 122.76, 121.65, 118.91, 114.69 (C_{Ar}, C_{imin}); 55.36 (CH₃O); 43.56 (CH₃N); 20.96, 18.70 (CH_{3(mes)}) ppm**16a** 3-Methyl-2-(4-methoxyphenylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-selenadiazinSummenformel: C₂₅H₂₅N₃OSe, 490.46 g/mol

Ausbeute: 80%, orange-gelbe Kristalle, Smp.: 167°C

MS (DEI) m/z: 491 [M⁺ ⁸⁰Se], 374, 359, 248, 235, 197, 161, 118, 65, 43¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (s, 1H, NH); 7.49 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH_{Ar}); 7.20-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.85-6.82 (m, 6H, CH_{Ar}); 3.76 (s, 6H, CH₃N, CH₃O); 2.34 (s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 156.35, 145.99, 145.93, 141.45, 141.19, 137.59, 135.81, 134.04, 131.05, 130.25, 129.37, 122.71, 118.98, 118.50, 114.72 (C_{Ar}, C_{imin}); 55.37 (CH₃O); 44.47 (CH₃N); 21.04, 20.78 (CH_{3(tol)}) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 499.72 (s) ppm

EA: ber.: C, 61.22; H, 5.14; N, 14.28, gef.: C, 61.14; H, 5.16; N, 14.31

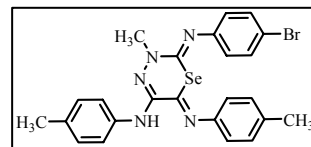


16b 3-Methyl-2-(4-bromophenylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-selenadiazinSummenformel: C₂₄H₂₂BrN₅Se, 539.33 g/mol

Ausbeute: 63%, gelbe Kristalle, Smp.: 180-182°C

MS (DEI) m/z: 539 [M⁺ ⁸⁰Se⁷⁹Br], 422, 260, 198, 161, 118, 91, 65¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (s, 1H, NH); 7.49 (d, 2H, J = 8.5 Hz,CH_{Ar}); 7.35 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.22-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.77 (d, 2H, J = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 6.71 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 3.75 (s, 3H, CH₃N); 2.36, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 147.24, 145.81, 145.38, 141.00, 137.41, 136.09, 134.23, 132.46, 131.27, 130.36, 129.40, 123.62, 118.89, 118.61, 116.86 (C_{Ar}, C_{imin}); 44.39 (CH₃N); 21.08, 20.79 (CH_{3(tol)}) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 497.52 (t, J = 2.6 Hz) ppm

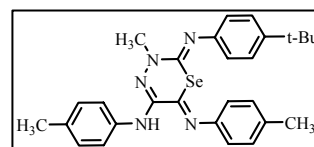
EA: ber.: C, 53.45; H, 4.11; N, 12.99; Br, 14.82, gef.: C, 53.28; H, 4.16; N, 12.87; Br, n.d.

**16c** 3-Methyl-2-(4-t-butylphenylimino)-5-(p-tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3,6-dihydro-2H-1,3,4-selenadiazinSummenformel: C₂₈H₃₁N₅Se, 516.54 g/mol

Ausbeute: 84%, dukel-gelbe Kristalle, Smp.: 209-212°C

MS (DEI) m/z: 517 [M⁺ ⁸⁰Se], 502, 400, 385, 248, 197, 173, 161, 118, 91, 65.¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.26 (s, 1H, NH); 7.50 (d, 2H, J = 8.4 Hz,CH_{Ar}); 7.36 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.22-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.81-6.66 (m, 4H, CH_{Ar}); 3.77 (s, 3H, CH₃N); 2.35, 2.34 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 146.75, 145.84, 145.69, 145.16, 139.99, 137.62, 135.81, 134.05, 131.03, 130.20, 129.37, 126.31, 121.07, 119.13, 118.50 (C_{Ar}, C_{imin}); 44.45 (NCH₃); 34.31 (C(CH₃)₃); 31.43 (C(CH₃)₃); 21.03, 20.78 (CH_{3(tol)}) ppm.⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 596.28 (t, J = 2.5 Hz) ppm.

EA: ber.: C, 65.11; H, 6.05; N, 13.56, gef.: C, 64.90; H, 6.18; N, 13.64



8.4 Synthesevorschrift zur Darstellung der Acylderivate der 1,3,4-Thiadiazine 5 und 1,3,4-Selenadiazine 16

In einem Schlenkgefäß werden 2.2mmol der Salze KSCN/KSeCN in 15mL trockenem Aceton gelöst und mit dem entsprechenden Carbonsäurechlorid bei 0°C für 15min zur Reaktion gebracht, wobei eine milchige Trübung der Lösung zu verzeichnen ist. Im Anschluss werden 2mmol des entsprechenden Δ²-1,2-Diazetins (**1**) langsam zugegeben und die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Nach vollständigem Umsatz von **1** (DC, Al₂O₃, Toluol/Aceton 20:1) wird das Reaktionsgemisch mit ca. 30mL Chloroform versetzt, mittels Gelfiltration (Al₂O₃) von den anorganischen Salzen und makromolekularen Verunreinigungen getrennt und mittels

Vakuumdestillation bis zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch (Al_2O_3) mittels *n*-Heptan/Chloroform 1:1 gereinigt und aus *n*-Heptan/Chloroform 2:1 umkristallisiert.

17a 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)acetamid

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{OS}$, 379.48 g/mol

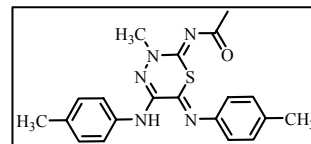
Ausbeute: 92%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 201-204°C

MS (DEI) *m/z*: 379 [M^+], 336, 262, 247, 202, 200, 198, 177, 161, 118, 91

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.55 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.26-7.13 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.83 (s, 3H, CH_3N); 2.37, 2.35 (2s, 6H, $\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 2.18 (s, 3H, CH_3) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 180.90 (C=O), 157.40, 152.93, 144.88, 143.91, 138.42, 136.06, 136.02, 132.57, 130.28, 129.50, 119.61, 119.26 (CH, C_{Ar} , C_{imin}); 45.72 (CH_3N); 27.45 (CH_3); 21.03, 20.82 ($\text{CH}_{3(\text{tol})}$) ppm

EA: ber.: C, 63.30; H, 5.58; N, 18.46; S, 8.45, gef.: C, 63.30; H, 5.51; N, 18.29; S, 8.11



17b 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)propionamid

Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{OS}$, 393.51 g/mol

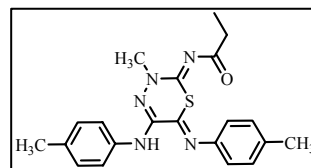
Ausbeute: 96%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 175°C

MS (DEI) *m/z*: 393 [M^+], 364, 336, 276, 247, 235, 161, 118, 91, 57, 29

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.25-7.11 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 3.83 (s, 3H, CH_3N); 2.47 (q, 2H, J = 7.5 Hz, CH_2); 2.37, 2.34 (2s, 6H, $\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 1.12 (t, 3H, J = 7.5 Hz, CH_3) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 184.38 (C=O), 152.88, 145.01, 143.96, 138.26, 136.15, 135.95, 132.49, 130.32, 129.50, 119.60, 119.23 (CH, C_{Ar} , C_{imin}); 45.69 (CH_3N); 33.50 (CH_2); 21.05, 20.83 ($\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 9.60 (CH_3) ppm

EA: ber.: C, 64.10; H, 5.89; N, 17.80; S, 8.15, gef.: C, 64.03; H, 5.66; N, 17.72; S, 7.94



17c 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)isobutyramid

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{OS}$, 407.53 g/mol

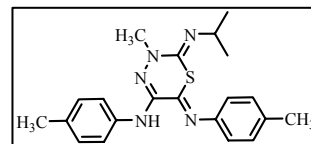
Ausbeute: 49%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 173°C

MS (DEI) *m/z*: 407 [M^+], 364, 336, 280, 247, 219, 177, 161, 132, 131, 91, 65

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, J = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 7.26-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, J = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.84 (s, 3H, CH_3N); 2.63 (sept, 1H, J = 6.9 Hz, CH); 2.37, 2.35 (2s, 6H, $\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 1.16 (d, 6H, J = 6.9 Hz, CH_3) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 187.43 (CO); 153.27, 145.06, 143.96, 138.21, 136.18, 135.92, 132.46, 130.33, 129.50, 119.59, 119.22 (C_{Ar} , C_{imin}); 45.73 (CH_3N); 38.71 (CH); 21.05, 20.83 ($\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 19.51 (CH_3) ppm

EA: ber.: C, 64.84; H, 6.18; N, 17.18; S, 7.87, gef.: C, 64.68; H, 6.36; N, 17.08; S, 7.79



17d 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)pivalamidSummenformel: C₂₃H₂₇N₅OS, 421.56 g/mol

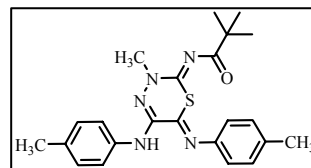
Ausbeute: 95%, gelbe Kristalle, Smp.: 174°C

MS (DEI) *m/z*: 421 [M⁺], 364, 247, 177, 132, 118, 91, 57, 41

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.25-7.11 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.85 (s, 3H, CH₃N); 2.37, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.20 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 189.16 (CO); 153.43, 145.11, 143.97, 138.14, 136.21, 135.88, 132.44, 130.35, 129.50, 119.55, 119.21 (C_{Ar}, C_{imin}); 45.78 (CH₃N); 41.41 (C(CH₃)₃); 27.67 (C(CH₃)₃); 21.05, 20.83 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 65.53; H, 6.46; N, 16.61; S, 7.61, gef.: C, 65.40; H, 6.13; N, 16.73; S, 7.63

**17e** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)cyclopropanecarboxamidSummenformel: C₂₂H₂₃N₅OS, 405.52 g/mol

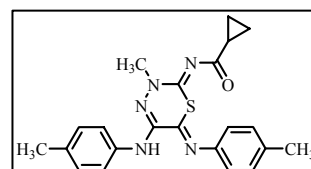
Ausbeute: 89%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 186-188°C

MS (DEI) *m/z*: 405 [M⁺], 364, 336, 288, 247, 220, 161, 118, 91, 69, 41, 39

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 7.26-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.87 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.83 (s, 3H, CH₃N); 2.36, 2.34 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.85-1.74 (m, 1H, CH); 1.04-0.97 (m, 2H, CH₂); 0.93-0.86 (m, 2H, CH₂) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 183.90 (CO); 152.56, 144.97, 143.92, 138.20, 136.16, 135.93, 132.48, 130.31, 129.50, 119.59, 119.22 (C_{Ar}, C_{imin}); 45.70 (CH₃N); 21.05, 20.83 (CH_{3(tol)}); 18.89 (CH); 9.47 (CH₂) ppm

EA: ber.: C, 65.16; H, 5.72; N, 17.27; S, 7.91, gef.: C, 65.16; H, 5.72; N, 17.17; S, 7.74

**17f** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)cyclobutanecarboxamidSummenformel: C₂₃H₂₅N₅OS, 419.54 g/mol

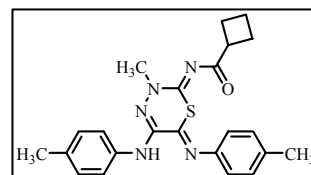
Ausbeute: 51%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 163°C

MS (DEI) *m/z*: 419 [M⁺], 364, 336, 280, 269, 247, 235, 161, 131, 118, 91

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.26-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.83 (s, 3H, CH₃N); 3.25 (quint, 1H, *J* = 8.5 Hz, CH); 2.40-2.10 (m, 10H, CH_{3(tol)}, CH₂); 2.10-1.80 (m, 2H, CH₂) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 185.36 (CO); 153.28, 145.05, 143.96, 138.26, 136.15, 135.95, 132.49, 130.32, 129.50, 119.60, 119.23 (C_{Ar}, C_{imin}); 45.68 (N-CH₃); 43.63 (CH); 25.75, 18.12 (CH₂); 21.05, 20.83 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 65.84; H, 6.01; N, 16.69; S, 7.64, gef.: C, 65.74; H, 5.83; N, 16.58; S, 7.52



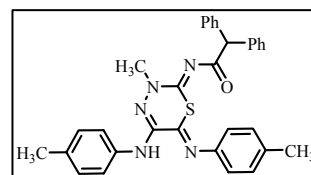
17g 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)-2,2-diphenylacetamidSummenformel: C₃₂H₂₉N₅OS, 531.67 g/mol

Ausbeute: 80%, gelbe Kristalle, Smp.: 166°C

MS (DEI) m/z: 531 [M⁺], 501, 364, 337, 321, 247, 177, 165, 131, 91, 65¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (s, 1H, NH); 7.50 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz,CH_{Ar}); 7.38-7.12 (m, 14H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 5.19 (s, 1H, CH); 3.75 (s, 3H, CH₃N); 2.38, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 181.55 (CO); 153.93, 144.56, 143.86, 140.64, 138.53, 136.08, 136.02, 132.68, 130.39, 129.53, 129.05, 128.26, 126.61, 119.57, 119.35 (C_{Ar}, C_{imin}); 62.36 (CH); 45.96 (CH₃N); 21.07, 20.86 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 72.29; H, 5.50; N, 13.17; S, 6.03, gef.: C, 72.21; H, 5.54; N, 13.20; S, 6.15

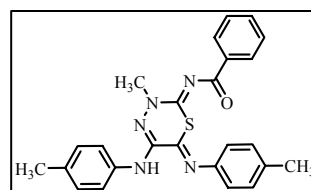
RKSA: fo2981

**17h** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)benzamidSummenformel: C₂₅H₂₃N₅OS, 441.55g/mol

Ausbeute: 83%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 229°C

MS (DEI) m/z: 441 [M⁺], 336, 324, 247, 161, 105, 77, 65¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.17 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 8.12 (s, 1H,NH); 7.54-7.42 (m, 5H, CH_{Ar}); 7.25-7.15 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.90 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.99 (s, 3H, CH₃N); 2.37, 2.34 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 174.13 (C=O), 154.19, 144.83, 143.92, 138.57, 136.56, 136.06, 136.04, 132.65, 131.95, 130.37, 129.52, 129.50, 128.02, 119.59, 119.34 (C_{Ar}, C_{imin}); 46.07 (CH₃N); 21.06, 20.83 (CH_{3(tol)}) ppm

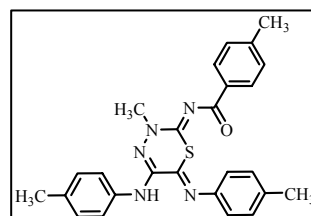
EA: ber.: C, 68.00; H, 5.25; N, 15.86; S, 7.26, gef.: C, 67.82; H, 5.26; N, 15.89; S, 7.13

**17i** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)-4-methylbenzamidSummenformel: C₂₆H₂₅N₅OS, 455.58 g/mol

Ausbeute: 62%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 238°C, dec.

MS (DEI) m/z: 455 [M⁺], 364, 348, 338, 280, 247, 235, 161, 119, 91, 65¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.15-8.05 (m, 3H, NH, CH_{Ar}); 7.54 (d, 2H, *J* =8.5 Hz, CH_{Ar}); 7.27-7.10 (m, 6H, CH_{Ar}); 6.91 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.98 (s, 3H, CH₃N); 2.39, 2.36 (2s, 9H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 174.16 (CO); 153.96, 144.97, 143.97, 142.51, 138.46, 136.12, 135.99, 133.91, 132.58, 130.37, 129.59, 129.53, 128.79, 119.61, 119.30 (C_{Ar}, C_{imin}); 46.06 (CH₃N); 21.62, 21.07, 20.85 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 68.55; H, 5.53; N, 15.37; S, 7.04, gef.: C, 68.40; H, 5.39; N, 15.23; S, 6.90



17j 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)-4-methoxybenzamidSummenformel: C₂₆H₂₅N₅O₂S, 471.57 g/mol

Ausbeute: 90%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 230.0°C

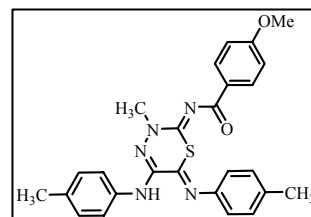
MS (DEI) *m/z*: 471 [M⁺], 354, 235, 161, 135, 118, 91, 77, 65

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.15 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz, CH_{Ar}); 8.11 (s, 1H, NH); 7.54 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.28-7.13 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.95-6.85 (m, 4H, CH_{Ar}); 3.97 (s, 3H, CH₃N); 3.84 (s, 3H, CH₃O); 2.38, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 173.72 (C=O), 162.79, 153.70, 145.06, 143.99, 138.36, 136.16, 135.94, 132.52, 131.56, 130.36, 129.52, 129.30, 119.59, 119.26, 113.26 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 55.33 (CH₃O); 46.01 (CH₃N); 21.07, 20.84 (CH_{3(tol)}) ppm

UV/VIS (THF; c = 0,04 mmol/L): λ (log ε) = 258 (4.331); 286 (4.331); 342 (4.245); 400 (4.277) nm

EA: ber.: C, 66.22; H, 5.34; N, 14.85; S, 6.80, gef.: C, 65.98; H, 5.42; N, 14.90; S, 6.63

**17k** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-thiadiazin-2(6*H*)-ylidene)-4-phenylbenzamidSummenformel: C₃₁H₂₇N₅O₂S, 517.64 g/mol

Ausbeute: 86%, gelbe Kristalle, Smp.: 238°C

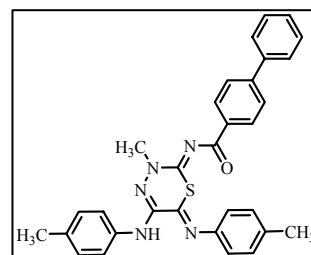
MS (DEI) *m/z*: 517 [M⁺], 400, 333, 318, 280, 247, 181, 152, 118, 91, 65

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 8.14 (s, 1H, NH); 7.68-7.13 (m, 13H, CH_{Ar}); 6.93 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 4.02 (s, 3H, CH₃N); 2.39, 2.36 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 173.89 (CO); 154.14, 144.84, 144.59, 143.94, 140.43, 138.58, 136.07, 135.44, 132.66, 130.40, 130.05, 129.54, 128.82, 127.81, 127.23, 126.75, 119.61, 119.35 (C_{Ar}, C_{imin}); 46.14 (CH₃N); 21.08, 20.86 (CH_{3(tol)}) ppm

EA für: C₃₁H₂₇N₅O₂S* 1/3 CHCl₃

ber.: C, 67.51; H, 4.94; Cl, 6.36; N, 12.56; S, 5.75, gef.: C, 67.53; H, 4.71; Cl, n.d. ; N, 12.82; S, 5.61

**18b** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-selenadiazin-2(6*H*)-ylidene)propionamidSummenformel: C₂₁H₂₃N₅OSe, 440.40 g/mol

Ausbeute: 79%, hellgelber watteartiger Kristallfilz

Smp.: 153°C (unter Phasenumwandlung) → 166°C

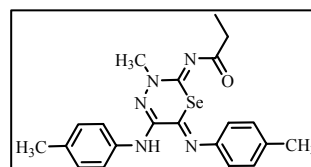
MS (DEI) *m/z*: 441 [M⁺ ⁸⁰Se], 412, 384, 324, 295, 243, 199, 155, 118, 91, 57

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (s, 1H, NH); 7.52 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH_{Ar}); 7.26-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.84 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.91 (s, 3H, CH₃N); 2.51 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz, CH₂); 2.38, 2.34 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.13 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 185.29 (CO); 155.30, 149.66, 145.81, 138.56, 136.56, 135.96, 132.36, 130.48, 129.46, 119.33, 118.84 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.13 (CH₃N); 33.29 (CH₂); 21.03, 20.84 (CH_{3(tol)}); 9.53 (CH₃) ppm

⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 594.09 (t, *J* = 2.6 Hz) ppm

EA: ber.: C, 57.27; H, 5.26; N, 15.90, gef.: C, 57.08; H, 5.28; N, 15.78

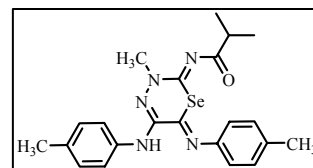


18c 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-selenadiazin-2(6*H*)-ylidene)isobutyramidSummenformel: C₂₂H₂₅N₅OSe, 454.43 g/mol

Ausbeute: 81%, hellgelber watteartiger Kristallfilz, Smp.: 164°C

MS (DEI) *m/z*: 455 [M⁺ ⁸⁰Se], 412, 338, 294, 248, 235, 161, 118, 91, 65, 43¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (s, 1H, NH); 7.52 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz,CH_{Ar}); 7.25-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.84 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.93 (s, 3H, CH₃N); 2.67 (sept, 1H, *J* = 6.9 Hz, CH); 2.38, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.17 (d, 6H, *J* = 6.9 Hz, CH₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 188.32 (CO); 155.68, 149.71, 145.82, 138.51, 136.38, 135.93, 132.33, 130.48, 129.46, 119.32, 118.83 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.17 (CH₃N); 38.46 (CH); 21.02, 20.83 (CH_{3(tol)}); 19.47 (CH₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 501.26 (s) ppm

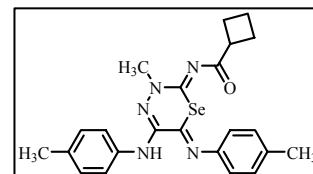
EA: ber.: C, 58.15; H, 5.55; N, 15.41, gef.: C, 58.10; H, 5.62; N, 15.41

**18d** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-selenadiazin-2(6*H*)-ylidene) cyclobutanecarboxamidSummenformel: C₂₃H₂₅N₅OSe, 466.44 g/mol

Ausbeute: 57%, hellgelber watteartiger Kristallfilz, Smp.: 151°C

MS (DEI) *m/z*: 467 [M⁺ ⁸⁰Se], 412, 350, 294, 269, 235, 161, 132, 118, 91, 55¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (s, 1H, NH); 7.52 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz,CH_{Ar}); 7.26-7.10 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.85 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 3.92 (s, 3H, CH₃N); 3.29 (quint, 1H, *J* = 7.9 Hz, CH); 2.40-2.10 (m, 10H, CH_{3(tol)}, CH₂); 2.10-1.83 (m, 2H, CH₂) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 186.23 (CO); 155.71, 149.71, 145.82, 138.58, 136.36, 135.95, 132.35, 130.48, 130.02, 129.46, 119.33, 118.85 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.13 (CH₃N); 43.40 (CH); 29.70, 18.20 (CH₂); 21.02, 20.83 (CH_{3(tol)}) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 594.41 (s) ppm

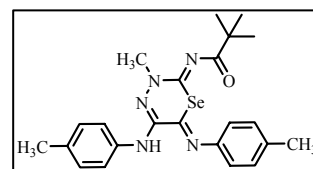
EA: ber.: C, 59.22; H, 5.40; N, 15.01, gef.: C, 59.20; H, 5.40; N, 15.12

**18e** 5-(*p*-Tolylamino)-6-(*p*-tolylimino)-3-methyl-3*H*-1,3,4-selenadiazin-2(6*H*)-ylidene)pivalamidSummenformel: C₂₃H₂₇N₅OSe, 468.45 g/mol

Ausbeute: 97%, gelbe Kristalle, Smp.: 167°C

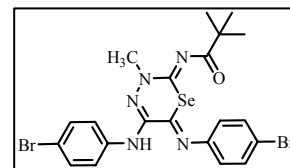
MS (DEI) *m/z*: 469 [M⁺ ⁸⁰Se], 412, 384, 352, 295, 235, 225, 199, 161, 132, 118¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (s, 1H, NH); 7.52 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz,CH_{Ar}); 7.25-7.11 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.84 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.93 (s, 3H, CH₃N); 2.38, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 190.15 (CO); 155.88, 149.81, 145.86, 138.41, 136.43, 135.88, 132.77, 130.50, 129.46, 128.23, 119.29, 118.82 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.16 (CH₃N); 41.21 (C(CH₃)₃); 27.65 (C(CH₃)₃); 21.03, 20.84 (CH_{3(tol)}) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 596.05 (t, *J* = 2.7 Hz) ppm

EA: ber.: C, 58.97; H, 5.81; N, 14.95, gef.: C, 59.02; H, 5.68; N, 14.87



18f 5-(4-Bromphenylamino)-6-(4-bromphenylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)pivalamidSummenformel: C₂₁H₂₁Br₂N₅OSe, 598.19 g/mol

Ausbeute: 92%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 204°C

MS (DEI) m/z: 599 [M⁺ ⁸⁰Se⁷⁹Br⁸¹Br], 542, 517, 491, 397, 359, 276, 229, 199, 171, 155, 91¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (s, 1H, NH); 7.55-7.43 (m, 6H, CH_{Ar}); 6.81 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz, CH_{Ar}); 3.93 (s, 3H, CH₃N); 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 190.50 (C=O), 155.50, 151.02, 147.14, 137.88, 137.69, 133.09, 131.90, 120.72, 120.69, 120.66, 119.45, 115.16 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.27 (CH₃N); 41.28 (C(CH₃)₃); 27.54 (C(CH₃)₃) ppm.⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 598.20 (t, *J* = 2.5 Hz) ppm

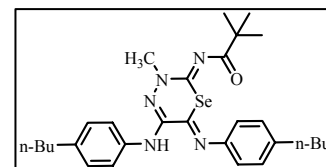
EA: ber.: C, 42.16; H, 3.54; N, 11.71; Br, 26.72, gef.: C, 42.27; H, 3.55; N, 11.62; Br, 26.95

18g 5-(4-*n*-Butylphenylamino)-6-(4-*n*-butylphenylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)pivalamidSummenformel: C₂₉H₃₉N₅OSe, 552.61 g/mol

Ausbeute: 88%, gelbe Kristalle, Smp.: 104°C

MS (DEI) m/z: 553 [M⁺ ⁸⁰Se], 496, 394, 337, 267, 203, 160, 131, 91, 57¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.08 (s, 1H, NH); 7.54 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.24-7.09 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.86 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 3.93 (s, 3H, CH₃N); 2.68-2.54 (m, 4H, CH₂); 1.70-1.53 (m, 4H, CH₂); 1.48-1.28 (m, 4H, CH₂); 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.01-0.89 (m, 6H, CH₃) ppm.¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 190.15 (CO); 155.81, 149.34, 145.82, 140.98, 138.42, 137.40, 136.61, 129.79, 128.83, 119.17, 118.88 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.18 (CH₃N); 41.22 (C(CH₃)₃); 35.22, 35.02, 33.69, 33.51, 22.42, 22.31 (CH₂); 27.65 (C(CH₃)₃); 13.97 (CH₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 497.52 (s) ppm

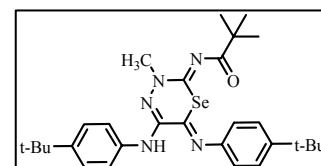
EA: ber.: C, 63.03; H, 7.11; N, 12.67, gef.: C, 63.08; H, 7.11; N, 12.62

**18h** 5-(4-*Tert*-butylphenylamino)-6-(4-*tert*-butylphenylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)pivalamidSummenformel: C₂₉H₃₉N₅OSe, 552.61 g/mol

Ausbeute: 83%, gelbe Kristalle, Smp.: 156°C

MS (DEI) m/z: 553 [M⁺ ⁸⁰Se], 496, 394, 337, 203, 159, 131, 83, 57, 41¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (s, 1H, NH); 7.57 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.47-7.33 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.90 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 3.94 (s, 3H, CH₃N); 1.47, 1.36, 1.22 (3s, 27H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 190.20 (CO); 155.84, 150.27, 149.31, 149.11, 145.64, 145.48, 138.40, 136.38, 126.76, 125.77, 118.88, 118.65 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.21 (CH₃N); 41.23, 34.57, 34.05 (C(CH₃)₃); 31.41, 31.38, 27.66 (C(CH₃)₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 597.19 (t, *J* = 2.5 Hz) ppm

EA: ber.: C, 63.03; H, 7.11; N, 12.67, gef.: C, 62.73; H, 7.21; N, 12.42



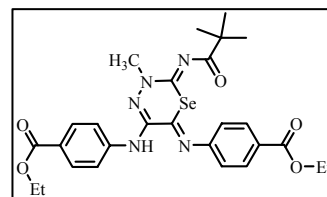
18i 5-(Carboxyethylamino)-6-(4-carboxyethylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)pivalamidSummenformel: C₂₇H₃₁N₅O₅Se, 584.53 g/mol

Ausbeute: 90%, orange-gelbe Kristalle

Smp.: 169,0°C (unter Phasenumwandlung) → 189°C

MS (DEI) m/z: 585 [M⁺ ⁸⁰Se], 528, 410, 353, 325, 219, 176, 145, 83, 57¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (s, 1H, NH); 8.11 (d, 2H, J = 8.8 Hz,CH_{Ar}); 8.04 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 7.67 (d, 2H, J = 9.0 Hz, CH_{Ar}); 6.96 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH_{Ar}); 4.46-4.31 (m, 4H, CH₂); 3.96 (s, 3H, CH₃N); 1.46-1.35 (m, 6H, CH₃); 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 190.63, 166.18, 165.80, (CO); 155.68, 152.16, 151.11, 142.75, 137.20, 131.68, 130.83, 128.24, 124.34, 118.62, 118.07 (C_{Ar}, C_{imin}); 61.02, 60.73 (CH₂); 47.37 (CH₃N); 41.30 (C(CH₃)₃); 27.48 (C(CH₃)₃); 14.37, 14.35 (CH₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 609.10 (t, J = 2.0 Hz) ppm

EA: ber.: C, 55.48; H, 5.35; N, 11.98, gef.: C, 55.53; H, 5.35; N, 11.89

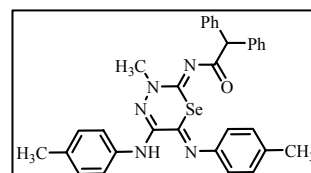
**18j** 5-(p-Tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)-2,2-diphenylacetamidSummenformel: C₃₂H₂₉N₅OSe, 578.57 g/mol

Ausbeute: 86%, gelbe Kristalle, Smp.: 180°C dec.

MS (DEI) m/z: 579 [M⁺ ⁸⁰Se], 501, 441, 411, 332, 295, 198, 167, 155, 91¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (s, 1H, NH); 7.52 (d, 2H, J = 8.4 Hz,CH_{Ar}); 7.39-7.10 (m, 14H, CH_{Ar}); 6.85 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 5.24 (s, 1H, CH); 3.85 (s, 3H, CH₃N); 2.39, 2.36 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 182.60 (CO); 156.30, 149.23, 145.75, 140.54, 138.71, 136.24, 136.08, 132.53, 130.56, 129.49, 129.12, 128.30, 126.67, 119.43, 118.81 (C_{Ar}, C_{imin}); 62.09 (CH); 47.39 (CH₃N); 21.06, 20.87 (CH_{3(tol)}) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 597.73 (t, J = 2.6 Hz) ppm

EA: ber.: C, 66.43; H, 5.05; N, 12.10, gef.: C, 66.49; H, 5.02; N, 12.04

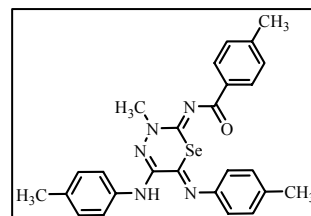
RKSA: fo2959

**18k** 5-(p-Tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)-4-methylbenzamidSummenformel: C₂₆H₂₅N₅OSe, 502.47 g/mol

Ausbeute: 54%, hellgelber watteartiger Kristallfilz, Smp.: 235°C

MS (DEI) m/z: 503 [M⁺ ⁸⁰Se], 386, 235, 198, 161, 132, 119, 91, 65¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.16-8.05 (m, 3H, NH, CH_{Ar}); 7.54 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.28-7.13 (m, 6H, CH_{Ar}); 6.88 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 4.06(s, 3H, CH₃N); 2.39, 2.35 (2s, 9H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 175.09 (CO); 156.14, 149.65, 145.83, 142.69, 138.71, 136.35, 135.98, 133.65, 132.42, 130.53, 129.57, 129.49, 128.87, 119.39, 118.86 (C_{Ar}, C_{imin}); 47.43 (CH₃N); 21.66, 21.05, 20.86 (CH_{3(tol)}) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 594.30 (t, J = 2.8 Hz) ppm

EA: ber.: C, 62.15; H, 5.01; N, 13.94, gef.: C, 61.91; H, 4.89; N, 13.90



18l 5-(p-Tolylamino)-6-(p-tolylimino)-3-methyl-3H-1,3,4-selenadiazin-2(6H)-ylidene)-4-methoxybenzamid

Summenformel: C₂₆H₂₅N₅O₂Se, 518.47 g/mol

Ausbeute: 81%, blassgelbe watteartige Kristalle, Smp.: 220°C

MS (DEI) m/z: 519 [M⁺ ⁸⁰Se], 402, 296, 235, 191, 161, 135, 119, 91, 77, 65

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.17 (d, 2H, J = 9.0 Hz, CH_{Ar}); 8.09 (s, 1H, NH); 7.54 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.28-7.12 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.96-6.83 (m,

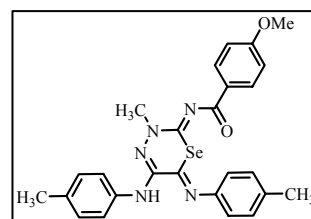
4H, CH_{Ar}); 4.05 (s, 3H, CH₃N); 3.85 (s, 3H, CH₃O); 2.39, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 174.63 (CO); 162.91, 155.84, 149.73, 145.85, 138.63, 136.38, 135.94, 132.37, 131.55, 130.52, 129.48, 129.01, 119.36, 118.85, 113.36 (C_{Ar}, C_{imin}); 55.35 (CH₃O); 47.37 (CH₃N); 21.04, 20.85 (CH_{3(tol)}) ppm

⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 595.32 (t, J = 2.4 Hz) ppm

UV/VIS (THF; c = 0,041 mmol/L): λ (log ε) = 228 (4.494); 296 (4.513); 419 (3.912) nm

EA: ber.: C, 60.23; H, 4.86; N, 13.51, gef.: C, 60.09; H, 4.99; N, 13.41



8.5 Synthesevorschrift zur Darstellung der elektrophilen Ringöffnungsprodukte der 1,2-Diazetidinderivate **3a**

Ein Äquivalent (2mmol) des in 20mL THF gelösten 1,2-Diazetidins (**3a**) wird in einem Schlenkgefäß mit 5mmol des entsprechenden Acylisothiocyanats versetzt und bei RT unter Lichtausschluss für 7d gerührt. Nachdem die Reaktionslösung mittels Vakuumdestillation bis zur Trockne eingeeengt ist, wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Al₂O₃, *n*-Heptan/Toluol 2:1) gereinigt und aus selbigen rekristallisiert, wodurch die farblosen Kristalle der spirozyklischen Thiadiazolderivate **20** erhalten werden. Es ist anzumerken, dass bei **20a** im Zuge der säulenchromatographischen Aufarbeitung eine langsame Deacetylierungsreaktion beobachtet wurde. Die Produktausbeuten und Volumenangaben sind bezogen auf eine Ansatzgröße von 2eq des 1,2-Diazetidins **3** (2mmol) angegeben.

20a *Spiro-[4,5-dimethyl-2,4,5-thiadiazolidin-3-ylidene)acetamide-(3'Z)-N-((Z)-2'-(p-tolylimino)-5'-p-tolylthiazolidin-4'-ylidene)acetamide]*

Summenformel: C₂₄H₂₆N₆O₂S₂, 494.63 g/mol

Ausbeute: 24%, farblose prismische Kristalle, Smp.: 159-160°C

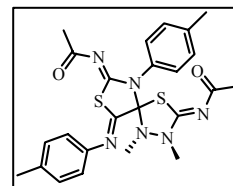
MS (DEI) m/z: 494 [M⁺], 418, 394, 364, 349, 321, 305, 288, 277, 273, 263, 174, 149, 132, 104, 91, 43

¹H-NMR (400MHz, THF): δ = 7.24 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz, CH_{Ar}); 7.19 (s, 4H, CH_{Ar}); 6.98 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 2.93, 2.78 (2s, 6H, CH₃N); 2.35, 2.34 (2s, 6H, CH₃(tol)); 1.94, 1.91 (2s, 6H, CH₃) ppm

¹³C-NMR (100MHz, THF): δ = 181.87, 180.05 (C=O), 162.45, 162.35, 160.03, 146.66, 138.60, 136.09, 133.75, 129.80, 129.40, 128.75, 119.58 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 95.91 (C_{spiro}), 38.14, 33.62 (CH₃N); 26.21, 25.21 (CH₃); 20.24, 20.09 (CH₃(tol)) ppm

EA: ber.: C, 58.28; H, 5.30; N, 16.99; S, 12.97, gef.: C, 57.97; H, 5.38; N, 16.47; S, 12.37

RKSA: fo2634



20b *Spiro-[4,5-dimethyl-2,4,5-thiadiazolidin-3-ylidene)benzamide-(3'Z)-N-((Z)-2'-(p-tolylimino)-5'-p-tolylthiazolidin-4'-ylidene)benzamide]*

Summenformel: C₃₄H₃₀N₆O₂S₂, 618.77g/mol

Ausbeute: 17%, farblose prismische Kristalle, Smp.: 189°C

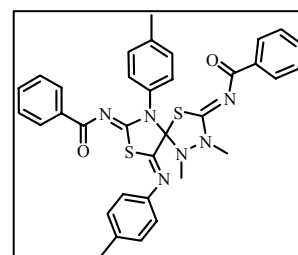
MS (DEI) m/z: 618 [M⁺], 542, 513, 484, 426, 408, 381, 367, 332, 292, 245, 194, 149, 105

¹H-NMR (250MHz, THF): δ = 8.09 (d, 2H, *J* = 6.9 Hz, CH_{Ar}); 7.89 (d, 2H, *J* = 7.1 Hz, CH_{Ar}); 7.42-7.07 (m, 16H, CH_{Ar}); 3.15, 2.92 (2s, 6H, CH₃N); 2.33, 2.32 (2s, 6H, CH₃(tol)) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF): δ = 176.26, 175.32 (C=O), 165.35, 164.54, 160.85, 147.66, 139.71, 138.43, 137.21, 137.12, 136.55, 134.82, 133.23, 132.44, 130.85, 130.54, 130.31, 129.88, 129.67, 128.91, 128.75, 128.56, 126.04 (C_{Ar}, C_{imin}); 97.20 (C_{spiro}), 39.20, 34.85 (CH₃N); 21.22, 21.13 (CH₃(tol)) ppm

EA: ber.: C, 66.00; H, 4.89; N, 13.58; S, 10.36, gef.: C, 65.82; H, 4.64; N, 13.85; S, 9.60

RKSA: fo2478



8.6 Synthesevorschrift zur Darstellung der 1,3,4-Thiadiazole **29** und 1,3,4-Selenadiazole **30** und Triazolderivate **31/33**

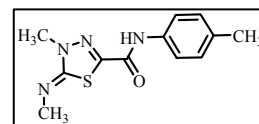
In einem Rundkolben werden 1mmol der entsprechenden 1,3,4-Thiadiazine **5/17** oder 1,3,4-Selenadiazine **16/18** in einem Eisessig/Wassergemisch (10:1) gelöst und für ca. zwei Stunden bei 100-110°C hydrolysiert. Die sich aufhellende Reaktionslösung wird nach erfolgtem Umsatz von **1** (DC, Al₂O₃, Toluol/Aceton 10:1) mittels Vakuumdestillation bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Toluol/Aceton 50:1 säulenchromatographisch (Al₂O₃) gereinigt und aus *n*-Heptan/Chloroform 2:1 umkristallisiert.

29a 4,5-Dihydro-4-methyl-5-(methylimino)-*N*-*p*-tolyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid

Summenformel: C₁₂H₁₄N₄OS, 262.33 g/mol

Ausbeute: 57%, farblose Kristalle, Smp.: 143°C

MS (DEI): *m/z* = 262 [M⁺], 174, 146, 133, 106, 102, 74, 56, 42, 28



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (s, 1H, NH); 7.50 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH); 7.17 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH); 3.66, 3.09 (2s, 6H, CH₃N); 2.34 (s, 3H, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 159.11, 155.51, 141.89, 134.59, 134.24, 129.68, 119.71 (C_{Ar}, C_{imin}); 43.07, 35.98 (CH₃N); 20.88 (CH₃) ppm

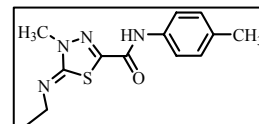
EA: ber.: C, 54.94; H, 5.38; N, 21.36; S, 12.22, gef.: C, 54.98; H, 5.36; N, 21.33; S, 12.09

29b 5-(Ethylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-*N*-*p*-tolyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid

Summenformel: C₁₃H₁₆N₄OS, 276.36 g/mol

Ausbeute: 97%, farblose Kristalle, Smp.: 129°C

MS (DEI): *m/z* = 276 [M⁺], 261, 174, 160, 146, 133, 106, 91, 69, 56



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH); 7.17 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH); 3.65 (s, 3H, CH₃N); 3.18 (q, 2H, *J* = 7.31 Hz, CH₂); 2.35 (s, 3H, CH₃); 1.31 (t, 3H, *J* = 7.31 Hz, CH₃) ppm

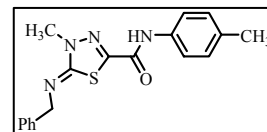
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.73, 155.70, 141.50, 134.50, 134.35, 129.67, 119.72 (C_{Ar}, C_{imin}); 52.16 (CH₂); 35.91 (CH₃N); 20.88 (CH₃); 15.35 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 56.50; H, 5.84; N, 20.27; S, 11.60, gef.: C, 56.52; H, 5.95; N, 20.22; S, 11.46

RKSA: fo3104

29c 5-(Benzylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-N-p-tolyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamidSummenformel: $C_{18}H_{18}N_4OS$, 338.43 g/mol

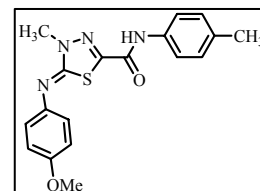
Ausbeute: 57%, farblose Kristalle, Smp.: 140°C

MS (DEI): $m/z = 338 [M^+]$, 261, 204, 160, 133, 106, 91, 65, 56 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.29$ (s, 1H, NH); 7.50 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 7.33 (m, 5 H, CH); 7.18 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, CH); 4.37 (s, 2H, CH_2); 3.73 (s, 3H, CH_3N); 2.34 (s, 3H, CH_3) ppm ^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 158.0$, 155.6, 141.6, 139.1, 134.6, 134.3, 129.7, 128.4, 127.6, 127.0, 119.7 (C_{Ar} , C_{imin}); 60.6 (CH_2); 36.0 (CH_3N); 20.9 (CH_3) ppm

EA: ber.: C, 63.88; H, 5.36; N, 16.56; S, 9.47, gef.: C, 63.70; H, 5.39; N, 16.54; S, 9.43

29d 5-(4-Methoxyphenylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-N-p-tolyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamidSummenformel: $C_{18}H_{18}N_4O_2S$, 354.43 g/mol

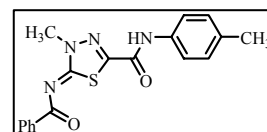
Ausbeute: 64%, gelbe Kristalle, Smp.: 109°C

MS (DEI): $m/z = 354 [M^+]$, 338, 206, 165, 147, 106, 91, 78, 65 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.32$ (s, 1H, NH); 7.50 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 7.16 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, CH); 7.02 (d, 2H, $J = 9.2$ Hz, CH); 6.91 (d, 2H, $J = 9.17$, CH); 3.81, 3.75 (2s, 6H, CH_3O , CH_3N); 2.33 (s, 3H, CH_3) ppm ^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 156.67$, 156.30, 155.49, 144.07, 141.53, 134.59, 134.25, 129.67, 121.55, 119.74, 114.86 (C_{Ar} , C_{imin}); 55.46 (CH_3O); 36.25 (CH_3N); 20.91 (CH_3) ppm

EA: ber.: C, 61.00; H, 5.12; N, 15.81; S, 9.05, gef.: C, 60.95; H, 5.06; N, 15.69; S, 8.75

29e 5-(Benzoylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-N-p-tolyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamidSummenformel: $C_{18}H_{16}N_4O_2S$, 352.41 g/mol

Ausbeute: 40%, gelbe Kristalle, Smp.: >200°C, dec.

MS (DEI): $m/z = 352 [M^+]$, 275, 218, 164, 142, 105, 77, 51 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.41$ (s, 1H, NH); 8.32 (m, 2H, CH); 7.48 (m, 5H, CH); 7.16 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, CH); 4.09 (s, 3H, CH_3N); 2.32 (s, 3H, CH_3) ppm ^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 174.41$, 167.09, 155.29, 151.87, 135.46, 134.98, 133.96, 132.39, 129.72, 129.57, 128.20, 119.80 (C_{Ar} , C_{imin}); 38.12 (CH_3N); 20.90 (CH_3) ppm

EA: ber.: C, 61.35; H, 4.58; N, 15.90; S, 9.10, gef.: C, 61.11; H, 4.60; N, 15.84; S, 9.32

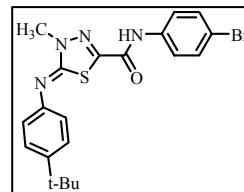
RKSA: fo3323

29f 5-(4-*t*-Butylphenylimino)-*N*-(4-bromophenyl)-4,5-dihydro-4-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamidSummenformel: C₂₀H₂₁BrN₄OS, 445.38 g/mol

Ausbeute: 64%, gelbe Kristalle, Smp.: 182°C

MS (DEI): m/z = 446 [M⁺ ⁸¹Br], 431, 232, 215, 173, 145, 91, 44, 28¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.37 (s, 1H, NH); 7.60-7.30 (m, 6H, CH); 7.02 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH); 3.77 (s, 3H, CH₃N); 1.34 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 156.34, 155.59, 147.68, 147.19, 141.25, 135.88, 132.17, 126.50, 121.25, 120.04, 117.53 (C_{Ar}, C_{imin}); 36.38 (CH₃N); 34.41 (C(CH₃)₃); 31.43 (C(CH₃)₃) ppm

EA: ber.: C, 53.94; H, 4.75; N, 12.58; Br, 17.94; S, 7.20, gef.: C, 53.91; H, 4.72; N, 12.61; Br, 18.40; S, 7.31

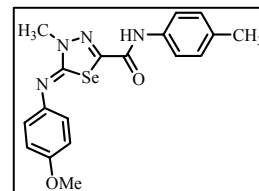
**30a** 5-(4-Methoxyphenylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-*N*-*p*-tolyl-1,3,4-selenadiazol-2-carboxamidSummenformel: C₁₈H₁₈N₄O₂Se, 401.32 g/mol

Ausbeute: 55%, gelbe Kristalle, Smp.: 102-103°C

MS (DEI): m/z = 402 [M⁺ ⁸⁰Se], 385, 254, 213, 162, 147, 133, 121, 106, 91, 77, 28¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 7.16 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 7.06-6.88 (m, 4H, CH); 3.81, 3.79 (2s, 6H, CH₃O, CH₃N); 2.33 (s, 3H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 158.78, 156.96, 156.59, 146.02, 143.04, 142.08, 134.46, 134.41, 129.66, 120.85, 119.70, 115.07 (C_{Ar}, C_{imin}); 55.46 (CH₃O); 36.98 (CH₃N); 20.90 (CH₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 520.41 (s) ppm

EA: ber.: C, 53.87; H, 4.52; N, 13.96, gef.: C, 53.87; H, 4.51; N, 13.88

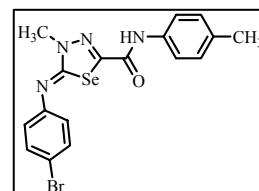
RKSA: fo3314

**30b** 5-(4-Bromophenylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-*N*-*p*-tolyl-1,3,4-selenadiazol-2-carboxamidSummenformel: C₁₇H₁₅BrN₄OSe, 450.19 g/mol

Ausbeute: 43%, hellgelbe Kristalle, Smp.: 182°C

MS (DEI): m/z = 450 [M⁺ ⁸⁰Se ⁷⁹Br], 402, 344, 290, 261, 210, 196, 174, 161, 146, 133, 118, 106, 91, 83, 77, 56, 28.¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (s, 1H, NH); 7.60-7.42 (m, 4H, CH); 7.17 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH); 6.94 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH); 3.81 (s, 3H, CH₃N); 2.34 (s, 3H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 159.75, 156.68, 151.47, 143.83, 134.63, 134.27, 132.93, 129.70, 121.76, 119.72, 117.26 (C_{Ar}, C_{imin}); 37.07 (CH₃N); 20.93 (CH₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 526.84 (s) ppm

EA: ber.: C, 45.35; H, 3.36; N, 12.45; Br, 17.75, gef.: C, 45.37; H, 3.35; N, 12.59; Br, 18.40



30c 5-(4-*t*-Butylphenylimino)-4,5-dihydro-4-methyl-*N*-*p*-tolyl-1,3,4-selenadiazol-2-carboxamidSummenformel: C₂₁H₂₄N₄OSe, 427.40 g/mol

Ausbeute: 67%, gelbe Kristalle, Smp.: 118-119°C

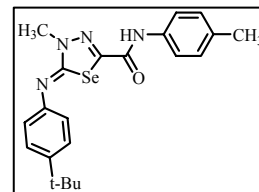
MS (DEI): m/z = 428 [M⁺ ⁸⁰Se], 413, 224, 206, 173, 158, 145, 133, 117, 106, 91, 77

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.34 (s, 1H, NH); 7.52 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 7.41 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH); 7.17 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH); 7.01 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH); 3.81 (s, 3H, CH₃N); 2.34 (s, 3H, CH₃); 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 158.42, 156.99, 149.73, 147.36, 143.17, 134.45, 134.42, 129.67, 126.68, 119.72, 119.30 (C_{Ar}, C_{imin}); 37.00 (CH₃N); 34.43 (C(CH₃)₃); 31.44 (C(CH₃)₃); 20.92 (CH₃) ppm

⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 521.19 (s) ppm

EA: ber.: C, 59.01; H, 5.66; N, 13.11, gef.: C, 59.09; H, 5.73; N, 13.19

**32a** 4,5-Dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-5-selenoxo-*N*-*p*-tolyl-1H-1,2,4-triazol-3-carboxamidSummenformel: C₁₈H₁₈N₄O₂Se, 401.32 g/mol

Ausbeute: 16%, farblose Kristalle, Smp.: 233-235°C

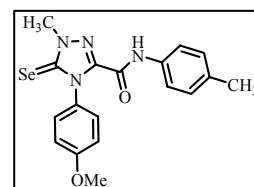
MS (DEI): m/z = 402 [M⁺ ⁸⁰Se], 387, 360, 314, 296, 290, 268, 227, 213, 188, 161, 147, 133, 108, 91

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.48 (s, 1H, NH); 7.42 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH); 7.27 (d, 2H, J = 8.8 Hz, CH); 7.12 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH); 7.03 (d, 2H, J = 9.0 Hz, CH); 4.03 (s, 3H, CH₃N); 3.85 (s, 3H, CH₃O); 2.31 (s, 3H, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 167.41 (C=Se); 160.44, 151.63, 144.16, 135.24, 133.71, 129.66, 128.70, 128.22, 119.94, 114.57 (C_{Ar}, C_{imin}); 55.40 (CH₃O); 38.90 (CH₃N); 20.90 (CH₃) ppm

⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 92.28 (s) ppm

EA: ber.: C, 53.87; H, 4.52; N, 13.96, gef.: C, 53.85; H, 4.42; N, 13.92, RKSA: fo3315

**32b** 4-(4-Bromophenyl)-4,5-dihydro-1-methyl-5-selenoxo-*N*-*p*-tolyl-1H-1,2,4-triazol-3-carboxamidSummenformel: C₁₇H₁₅BrN₄OSe, 450.19 g/mol

Ausbeute: 17%, farblose Kristalle, Smp.: 245-247°C, dec.

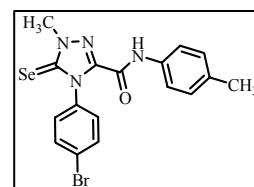
MS (DEI): m/z = 450 [M⁺ ⁸⁰Se⁷⁹Br], 371, 344, 316, 263, 236, 209, 196, 184, 157, 133, 106, 91

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.46 (s, 1H, NH); 7.68 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH); 7.41 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 7.24 (d, 2H, J = 8.6 Hz, CH); 7.14 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 4.03 (s, 3H, CH₃N); 2.32 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 167.29 (C=Se); 151.47, 143.73, 134.70, 133.53, 132.66, 129.73, 129.35, 124.38, 119.98 (C_{Ar}, C_{imin}); 38.88 (CH₃N); 20.91 (CH₃) ppm

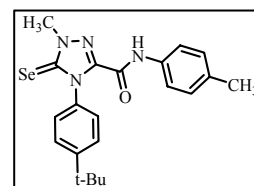
⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): δ = 101.71 (s) ppm

EA: ber.: C, 45.35; H, 3.36; N, 12.45; Br, 17.75, gef.: C, 45.38; H, 3.39; N, 12.41; Br, 17.90



32c 4-(4-*t*-butylphenyl)-4,5-dihydro-1-methyl-5-selenoxo-*N*-*p*-tolyl-1*H*-1,2,4-triazol-3-carboxamidSummenformel: C₂₁H₂₄N₄OSe, 427.40 g/mol

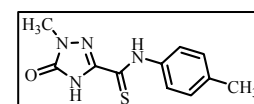
Ausbeute: 21%, farblose Kristalle, Smp.: 225°C, dec.

MS (DEI): $m/z = 428$ [M^+ ⁸⁰Se], 413, 322, 306, 294, 278, 238, 214, 199, 187, 173, 159, 133, 106, 91¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.46$ (s, 1H, NH); 7.55 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 7.40 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 7.28 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 7.12 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 4.03 (s, 3H, CH₃N); 2.31 (s, 3H, CH₃); 1.37 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.11$ (C=Se); 152.92, 151.67, 144.19, 135.26, 133.68, 132.97, 129.66, 127.00, 126.33, 120.08 (C_{Ar}, C_{imin}); 38.89 (CH₃N); 34.90 (C(CH₃)₃); 31.29 (C(CH₃)₃); 20.91 (CH₃) ppm⁷⁷Se-NMR (76MHz, CDCl₃): $\delta = 91.67$ (s) ppm

EA: ber.: C, 59.01; H, 5.66; N, 13.11, gef.: C, 58.99; H, 5.75; N, 12.99

33 4,5-Dihydro-1-methyl-5-oxo-*N*-*p*-tolyl-1*H*-1,2,4-triazol-3-carbothioamidSummenformel: C₁₁H₁₂N₄OS, 248.30 g/mol

Ausbeute: 44%, gelbe Kristalle, Smp.: 206-210°C

MS (DEI): $m/z = 248$ [M^+], 215, 175, 149, 124, 106, 91, 65¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.27$, 9.89 (2s, 2H, NH); 7.74 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, CH); 7.24 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, CH); 3.55 (s, 3H, CH₃N); 2.37 (s, 3H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): $\delta = 175.88$ (C=S); 154.31, 142.21, 137.33, 135.22, 129.78, 122.70 (C_{Ar}, C_{imin}); 32.78 (CH₃N); 21.30 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 53.21; H, 4.87; N, 22.56; S, 12.91, gef.: C, 53.10; H, 4.80; N, 22.52; S, 12.95

RKSA: fo3303

8.7 Synthesevorschrift zur Darstellung der 1,2-Diazetinderivate 6 und der 1,3,4-Oxadiazine 7 mittels der Acylierungsreaktion von 1

In einem Schlenkgefäß werden 4mmol TEA und 20mg DMAP in 20mL THF gelöst, auf -78°C gekühlt. Hierzu werden vorsichtig 2.2mmol des entsprechenden Carbonsäureanhydrids bzw. des Carbonylchlorids zudosiert. Zu dieser Vorlage werden nach 5min 2mmol des in 20mL THF gelösten Δ^2 -1,2-Diazetins (**1**) langsam zugetropft und anschließend die Reaktionslösung auf 0°C erwärmt. Nach erfolgtem Umsatz von **1** (DC, Al₂O₃, Toluol) wird die Reaktionslösung mittels Vakuumdestillation bei RT bis zur Trockne eingengt, das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Al₂O₃, Toluol) gereinigt und aus *n*-Heptan (**6a-g/6g**), *n*-Heptan/ Toluol 1:1 oder auch *n*-Heptan /Chloroform 3:1 rekristallisiert.

Im Fall der Derivate **6a-g/6g** ist während des gesamten Aufarbeitungsprozesses darauf zu achten, die thermische Belastung möglichst gering zu halten, da bereits bei RT in Lösung eine langsame Umlagerung zu den korrespondierenden 1,3,4-Oxadiazinen **7** erfolgt. Des Weiteren deacylieren die Derivate **6** bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung u.a. unter Bildung von **1**, weshalb strengstens auf die Verwendung möglichst kleiner stationärer Phasen zu achten ist.

8.7.1 Synthesevorschrift zur Darstellung der thermisch ringtransformierten 1,3,4-Oxadiazine aus **6**

In einem Schlenkgefäß werden 1mmol des in 20mL o-Dichlorobenzol gelösten Acylderivates **6** für 1-2h bei 120°C behandelt (DC, Al₂O₃, *n*-Heptan/Toluol 2:1). Nachdem die Reaktionslösung mittels Vakuumdestillation bis zur Trockne eingengt ist, wird das erhaltene Rohprodukt aus *n*-Heptan oder auch *n*-Heptan /Chloroform 3:1 umkristallisiert.

6a *1-Acetyl-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetidin*

Summenformel: C₁₉H₂₀N₄O, 320.39 g/mol

Ausbeute: 85%, gelbe rhombische Kristalle, Smp.: 94.5°C

MS (DEI) m/z: 320 [M⁺], 203, 161, 146, 118, 91, 43

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.59- 6.26 (m, 8H, CH_{Ar}); 3.18-2.84 (m, 3H, CH₃N);

2.42 (s, 3H, CH₃(acyl)); 2.31, 2.18 (2s, 6H, CH₃(tol)) ppm

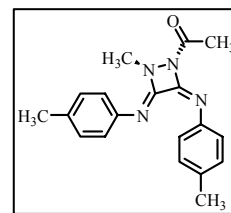
¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 167.61 (CO); 152.94, 144.61, 142.54, 141.84, 137.47, 136.35, 130.35, 129.97, 125.52, 123.16 (C_{Ar}, C_{imin}); 39.50 (CH₃N); 22.96 (CH₃(acyl)); 21.18, 21.05 (CH₃(tol)) ppm

UV/VIS (THF): λ_{Ex} = 373, 229 nm

IR (KBr): ν = 1688 (C=O) cm⁻¹

EA: ber.: C, 71.23; H, 6.29; N, 17.49, gef.: C, 71.25; H, 6.20; N, 17.46

RKSA: fo2438



6b *1-Propionyl-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetidin*

Summenformel: C₂₀H₂₂N₄O, 334.41 g/mol

Ausbeute: 63%, gelbe rhombische Kristalle, Smp.: 100.8°C

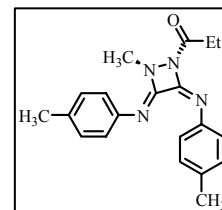
MS (DEI) m/z: 334 [M⁺], 264, 243, 217, 202, 161, 146, 118, 91, 84, 57, 29

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.67-6.92 (m, 6H, CH_{Ar}); 3.34-2.65 (m, 5H, CH₃N,

CH₂); 2.40-2.04 (m, 6H, CH₃(tol)); 1.18 (t, 3H, J = 7.5 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 168.74 (CO); 150.06, 141.67, 139.70, 139.05, 134.51, 133.46, 127.48, 127.08, 122.60, 120.30 (C_{Ar}, C_{imin}); 36.65 (CH₃N); 26.71 (CH₂); 18.32, 18.18 (CH₃(tol)); 5.79 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 71.83; H, 6.63; N, 16.75, gef.: C, 71.79; H, 6.72; N, 16.55



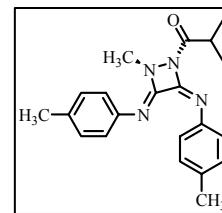
6c *1-Isobutyryl-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetid*Summenformel: C₂₁H₂₄N₄O, 348.44 g/mol

Ausbeute: 69%, hellgelbe Kristalle, Smp.: 64.3°C

MS (DEI) m/z: 348 [M⁺], 264, 257, 231, 216, 161, 146, 118, 98, 91, 71, 57, 43¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.53-6.80 (m, 8H, CH_{Ar}); 3.44-3.26 (m, 1H, CH(CH₃)₂);3.16-2.62 (m, 3H, CH₃N); 2.29-1.97 (m, 6H, CH₃(tol)); 1.11 (d, 6H, J = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 173.46 (CO); 151.88, 143.21, 141.58, 140.88, 136.39, 135.34, 129.34, 128.94,124.46, 122.17 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 38.39 (CH₃N); 33.47 (CH(CH₃)₂); 20.17, 20.03 (CH₃(tol)); 18.09 (CH(CH₃)₂)

ppm

EA: ber.: C, 72.39; H, 6.94; N, 16.08, gef.: C, 72.40; H, 6.94; N, 15.95

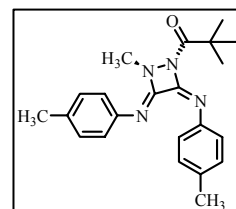
**6d** *1-Pivaloyl-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetid*Summenformel: C₂₂H₂₆N₄O, 362.47 g/mol

Ausbeute: 80%, gelbe rhombische Kristalle, Smp.: 89.9°C

MS (DEI) m/z: 362 [M⁺], 278, 264, 245, 146, 118, 91, 57¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.58-6.25 (m, 8H, CH_{Ar}); 3.16-2.81 (m, 3H, CH₃N);2.31 (s, 6H, CH₃(tol)); 1.42 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 175.19 (CO); 152.09, 143.77, 142.83, 141.59, 137.37, 136.14, 130.33, 129.95,125.30, 123.12 (C_{Ar}, C_{imin}); 40.24 (C(CH₃)₃); 38.98 (CH₃N); 26.26 (C(CH₃)₃); 21.19, 21.04 (CH₃(tol)) ppmUV/VIS (THF): λ_{Ex} = 377, 228 nmIR (KBr): ν = 1669 (C=O) cm⁻¹

EA: ber.: C, 72.90; H, 7.23; N, 15.46, gef.: C, 72.93; H, 7.16; N, 15.44

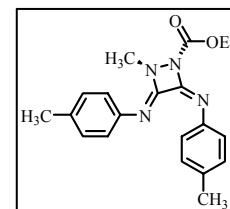
RKSA: fo2745

**6e** *1-Carboxyethyl-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetid*Summenformel: C₂₀H₂₂N₄O₂, 350.41 g/mol

Ausbeute: 96%, gelbe Kristalle, Smp.: 90.4°C

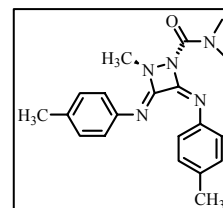
MS (DEI) m/z: 350 [M⁺], 261, 233, 205, 146, 118, 91, 43¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.80-6.00 (m, 8H, CH_{Ar}); 4.30-4.00 (m, 2H, CH₂);3.19-2.82 (m, 3H, CH₃N); 2.30, 2.25 (2s, 6H, CH₃(tol)); 1.50-0.80 (m, 3H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 154.53, 153.86, 152.66, 143.64, 143.11, 142.68, 136.03, 130.31, 129.79,129.67, 129.49, 128.91, 126.33, 123.04 (CO, C_{Ar}, C_{imin}); 63.39 (CH₂); 40.69, 39.82 (CH₃N); 21.07 (CH₃(tol));14.57, 14.17 (CH₃) ppmUV/VIS (THF): λ_{Ex} = 362, 228 nmIR (KBr): ν = 1697 (C=O) cm⁻¹

EA: ber.: C, 68.55; H, 6.33; N, 15.99, gef.: C, 68.51; H, 6.47; N, 15.76



6f *1-Dimethylcarbamoyl-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetidin*Summenformel: C₂₀H₂₃N₅O, 349.43 g/mol

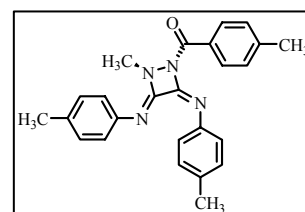
Ausbeute: n.d, dunkelgelbe Kristalle, Smp.: 104°C

MS (DEI) m/z: 349 [M⁺], 305, 289, 232, 161, 217, 188, 161, 105, 72, 56¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): Siehe CD-Anhang¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): Siehe CD-Anhang**6g** *1-Tolylol-2-methyl-3,4-bis-(p-tolylimino)-1,2-diazetidin*Summenformel: C₂₅H₂₄N₄O, 396.48 g/mol

Ausbeute: 72%, gelbe Kristalle, Smp.: 161-162°C

MS (DEI) m/z: 396 [M⁺], 305, 279, 262, 203, 167, 148, 146, 119, 91¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): siehe CD-Anhang¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): siehe CD-Anhang

EA: ber.: C, 75.73; H, 6.10; N, 14.13, gef.: C, 75.61; H, 6.22; N, 14.26

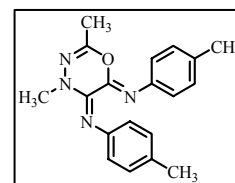
**7a** *2,4-Dimethyl-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazin*Summenformel: C₁₉H₂₀N₄O, 320.39 g/mol

Ausbeute: > 98%, dunkelgelbe nadelartige Kristalle, Smp.: 108.5°C

MS (DEI) m/z: 320 [M⁺], 278, 203, 146, 118, 91, 70¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 6.99-6.92 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.74 (d, 2H, J = 8.3 Hz,CH_{Ar}); 6.59 (d, 2H, J = 6.6 Hz, CH_{Ar}); 3.39 (s, 3H, CH₃N); 2.25, 2.23 (2s, 6H, CH₃(tol)); 2.00 (s, 3H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.73, 143.14, 141.54, 137.94, 135.74, 135.18, 130.63, 129.66, 128.85,124.43, 120.83 (C_{Ar}, C_{imin}); 39.54 (CH₃N); 21.04, 20.96 (CH₃(tol)); 17.16 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 71.23; H, 6.29; N, 17.49, gef.: C, 71.14; H, 6.21; N, 17.40

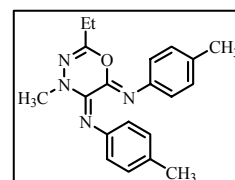
RKSA: fo2443

**7b** *4-Methyl-2-ethyl-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazin*Summenformel: C₂₀H₂₂N₄O, 334.41 g/mol

Ausbeute: > 98%, dunkelgelbe nadelartige Kristalle, Smp.: 117-118°C

MS (DEI) m/z: 334 [M⁺], 264, 243, 217, 161, 146, 105, 91, 84, 57, 28, 18.¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.03-6.90 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.75 (d, 2H, J = 8.4 Hz,CH_{Ar}); 6.61 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.42 (s, 3H, CH₃N); 2.34 (q, 2H, J = 7.5 Hz,CH₂) 2.26, 2.24 (2s, 6H, CH₃(tol)); 1.13 (t, 3H, J = 7.5 Hz, CH₃) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.73, 146.68, 141.56, 138.05, 135.66, 135.3, 130.61, 129.63, 128.84, 124.66,120.82 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 39.59 (CH₃N); 25.32 (CH₂); 21.03, 20.96 (CH₃(tol)); 10.37 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 71.83; H, 6.63; N, 16.75, gef.: C, 71.77; H, 6.70; N, 16.73



7c 4-Methyl-2-isopropyl-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: C₂₁H₂₄N₄O, 348.44 g/mol

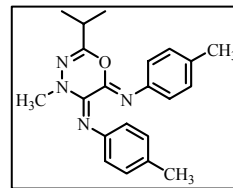
Ausbeute: > 98%, gelbe nadelartige Kristalle, Smp.: 93-96°C

MS (DEI) m/z: 348 [M⁺], 278, 257, 231, 216, 200, 161, 146, 104, 98, 91

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.03-6.89 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.75 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.60 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.42 (s, 3H, CH₃N); 2.59 (sept, 1H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂); 2.25, 2.23 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.15 (d, 6H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.73, 149.29, 141.59, 138, 135.71, 135.39, 130.61, 129.64, 128.85, 124.38, 120.82 (C_{Ar}, C_{imin}); 39.65 (CH₃N); 32.03 (CH(CH₃)₂); 21.05, 20.97 (CH_{3(tol)}); 19.62 (CH(CH₃)₂); ppm.

EA: ber.: C, 72.39; H, 6.94; N, 16.08, gef.: C, 72.42; H, 6.93; N, 16.07

**7d** 2-*t*-Butyl-4-methyl-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: C₂₂H₂₆N₄O, 362.47 g/mol

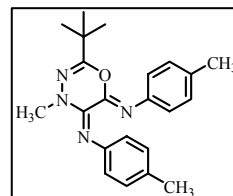
Ausbeute: > 98%, dunkelgelbe nadelartige Kristalle, Smp.: 101.0°C

MS (DEI) m/z: 362 [M⁺], 278, 264, 245, 230, 146, 133, 91, 57

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.00 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.94 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.75 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 6.59 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.42 (s, 3H, CH₃N); 2.24, 2.23 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 151.06, 149.68, 141.67, 137.81, 135.62, 135.48, 130.63, 129.63, 124.15, 120.82 (C_{Ar}, C_{imin}); 39.71 (CH₃N); 36.43 (C(CH₃)₃); 27.65 (C(CH₃)₃); 21.04, 20.97 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 72.90; H, 7.23; N, 15.46, gef.: C, 72.83; H, 7.18; N, 15.41

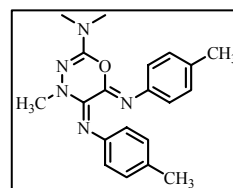
**7f** 4-Methyl-2-(dimethylamino)-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: C₂₀H₂₃N₅O, 349.43 g/mol

Ausbeute: n.d., dunkelgelbe Kristalle, Smp.: 109-110°C

MS (DEI) m/z: 349 [M⁺], 305, 232, 217, 188, 161, 146, 117, 105, 91, 72

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.10-6.95 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.85-6.66 (m, 4H, CH_{Ar}); 3.36, 2.77 (2s, 9H, CH₃N); 2.29 (s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 148.16, 145.60, 140.72, 137.72, 134.93, 130.47, 129.05, 128.59, 122.58, 120.73 (C_{Ar}, C_{imin}); 40.16, 37.24 (CH₃N); 20.98, 20.83 (CH_{3(tol)}) ppm

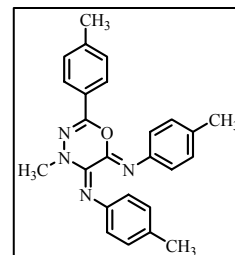


7g 4-Methyl-2-(4-tolyl)-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: C₂₅H₂₄N₄O, 396.48 g/mol

Ausbeute: >98%, orange Kristalle, Smp.: 160-161°C

MS (DEI) m/z: 396 [M⁺], 305, 279, 262, 203, 167, 148, 146, 119, 91¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 7.74 (d, 2H, *J* = 8.41 Hz, CH_{Ar}); 7.18 (d, 2H, *J* = 8.41 Hz, CH_{Ar}); 7.06 (d, 2H, *J* = 8.41 Hz, CH_{Ar}); 6.98 (d, 2H, *J* = 8.41 Hz, CH_{Ar}); 6.84 (d, 2H, *J* = 8.22 Hz, CH_{Ar}); 6.68 (d, 2H, *J* = 8.22 Hz, CH_{Ar}); 3.57 (s, 3H, CH₃N); 2.34, 2.28 (2s, 9H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.49, 142.46, 141.70, 141.18, 137.89, 135.76, 135.12, 130.89, 130.00,129.76, 128.91, 127.52, 126.05, 124.08, 120.86 (C_{Ar}, C_{imin}); 40.08 (CH₃N); 21.41, 21.10, 20.99 (CH_{3(tol)}) ppm

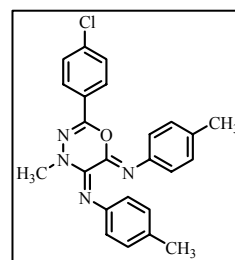
EA: ber.: C, 75.73; H, 6.10; N, 14.13, gef.: C, 75.64; H, 6.14; N, 14.25

**7h 4-Methyl-2-(4-chlorophenyl)-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazin**Summenformel: C₂₄H₂₁ClN₄O, 416.9 g/mol

Ausbeute: 76%, dunkelgelbe Kristalle, Smp.: 138°C

MS (DEI) m/z: 416 [M⁺], 325, 299, 279, 264, 166, 139, 133, 111, 91¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 8.70 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, CH_{Ar}); 7.40 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, CH_{Ar}); 7.07 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.98 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 6.83 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 6.68 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.58 (s, 3H, CH₃N); 2.28 (s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.30, 141.58, 141.45, 137.78, 136.72, 135.89, 134.76, 131.09, 129.83, 129.65, 129.03, 128.95, 127.48, 123.96, 120.78 (C_{Ar}, C_{imin}); 40.13 (CH₃N); 21.08, 20.98 (CH_{3(tol)}) ppm

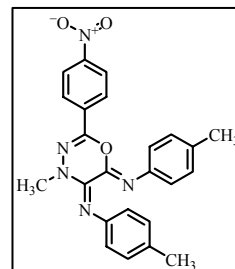
EA: ber.: C, 69.14; H, 5.08; Cl, 8.50; N, 13.44, gef.: C, 69.12; H, 5.05; Cl, 8.38; N, 13.43

**7i 4-Methyl-2-(4-nitrophenyl)-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazin**Summenformel: C₂₄H₂₁N₅O₃, 427.46 g/mol

Ausbeute: 78%, orangegelbe Kristalle, Smp.: 192 °C

MS (DEI) m/z: 427 [M⁺], 310, 264, 177, 146, 117, 91¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 8.25 (d, 2H, *J* = 9.1 Hz, CH_{Ar}); 7.91 (d, 2H, *J* = 9.1 Hz, CH_{Ar}); 7.09 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 7.00 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.85 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH_{Ar}); 6.69 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.63 (s, 3H, CH₃N); 2.29, 2.27 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.52, 149.03, 141.42, 140.64, 137.57, 136.10, 135.92, 134.36, 131.37,129.92, 128.99, 126.67, 126.03, 124.64, 123.95, 120.69 (C_{Ar}, C_{imin}); 40.31 (CH₃N); 21.09, 20.98 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 67.44; H, 4.95; N, 16.38, gef.: C, 67.66; H, 5.09; N, 15.95



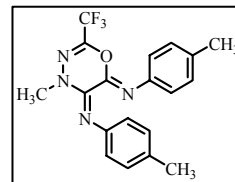
7j 4-Methyl-2-trifluoromethyl-5,6-bis(4-tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: $C_{19}H_{17}F_3N_4O$, 374.36 g/mol

Ausbeute: 92%, blassgelbe quaderartige Kristalle, Smp.: 119°C

MS (DEI) m/z: 374 [M^+], 359, 283, 257, 146, 133, 91, 43 1H -NMR (250MHz, THF- d_8): δ = 7.04-6.99 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.80 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 6.65 (d, 2H, J = 6.4 Hz, CH_{Ar}); 3.53 (s, 3H, CH_3N); 2.29, 2.25 (2s, 6H, $CH_{3(tol)}$) ppm ^{13}C -NMR (63MHz, THF- d_8): δ = 148.77, 140.07, 137.20, 137.10, 131.74, 131.62, 129.90, 129.01, 125.26, 120.38 (C_{Ar} , C_{imin}); 132.41 (J = 41.5 Hz, $CO-CF_3$); 118.22 (J = 271.7 Hz, $CO-CF_3$); 40.05 (CH_3N); 21.07, 20.94 ($CH_{3(tol)}$) ppm

EA: ber.: C, 60.96; H, 4.58; N, 14.97, gef.: C, 61.19; H, 4.50; N, 15.01

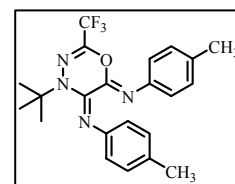
RKSA: fo2370

**7k** 4-tert-Butyl-2-trifluoromethyl-5,6-bis(tolylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: $C_{22}H_{23}F_3N_4O$, 416.44 g/mol

Ausbeute: 98%, gelbe watteartige Kristalle, Smp.: 88°C

MS (DEI) m/z: 416 [M^+], 361, 345, 243, 133, 116, 91, 57 1H -NMR (250MHz, THF- d_8): δ = 7.02-6.98 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.74 (d, 2H, J = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 6.64 (d, 2H, J = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 2.28, 2.23 (2s, 6H, $CH_{3(tol)}$); 1.66 (s, 9H, $C(CH_3)_3$) ppm ^{13}C -NMR (63MHz, THF- d_8): δ = 148.45, 140.25, 136.89, 136.08, 132.66, 131.83, 129.88, 129.22, 119.87 (C_{Ar} , C_{imin}); 131.00 (J = 42.3 Hz, $CO-CF_3$); 118.27 (J = 271.2 Hz, $CO-CF_3$); 63.88 ($NC(CH_3)_3$); 27.94 ($C(CH_3)_3$); 21.06, 20.93 ($CH_{3(tol)}$) ppm

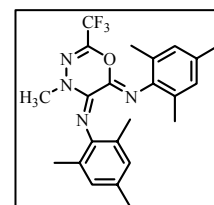
EA: ber.: C, 63.45; H, 5.57; N, 13.69, gef.: C, 63.41; H, 5.60; N, 13.55

**7l** 4-Methyl-2-trifluoromethyl-5,6-bis(mesitylimino)-4H,5H-1,3,4-oxadiazinSummenformel: $C_{23}H_{25}F_3N_4O$, 430.47 g/mol

Ausbeute: 88%, gelbe quaderartige Kristalle, Smp.: 168°C

MS (DEI) m/z: 430 [M^+], 415, 318, 296, 289, 216, 173, 145, 130, 117, 91 1H -NMR (400MHz, THF- d_8): δ = 6.75, 6.72 (2s, 4H, CH_{Ar}); 3.68 (s, 3H, CH_3N); 2.19,2.18, 2.08, 1.83 (4s, 18H, $CH_{3(mes)}$) ppm ^{13}C -NMR (100MHz, THF- d_8): δ = 145.11, 138.54, 135.60, 133.26, 131.81, 130.32, 128.07, 127.71, 126.17, 124.48 (C_{Ar} , C_{imin}); 131.35 (J = 42.3 Hz, $CO-CF_3$); 116.90 (J = 271.7 Hz, $CO-CF_3$); 39.15 (CH_3N); 19.87, 19.75, 17.70, 17.04 ($CH_{3(mes)}$) ppm

EA: ber.: C, 64.17; H, 5.85; N, 13.02, gef.: C, 64.19; H, 5.81; N, 13.01

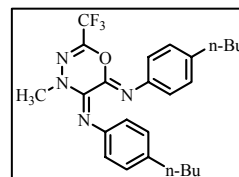


7m 4-Methyl-2-trifluoromethyl-5,6-bis(4-*n*-Butylimino)-4*H*,5*H*-1,3,4-oxadiazinSummenformel: C₂₅H₂₉F₃N₄O, 458.52 g/mol

Ausbeute: 74%, gelbe Kristalle, Smp.: 39°C

MS (DEI): *m/z* = 458 [M⁺], 401, 306, 299, 257, 227, 188, 186, 145, 132, 116, 89, 43¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.01-6.94 (m, 4H, CH); 6.75 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH);6.61 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH); 3.50 (s, 3H, CH₃N); 2.55-2.40 (m, 4H, CH₂); 1.62-1.38 (m, 4H, CH₂); 1.38-1.14 (m, 4H, CH₂); 0.89-0.79 (m, 6H, CH₃) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 146.63, 141.61, 137.28, 135.84, 135.08, 127.67, 127.05, 124.66, 118.30 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 130.85 (*J* = 42 Hz, CO-CF₃); 115.83 (*J* = 272 Hz, CO-CF₃); 38.96 (CH₃N); 34.25, 34.07, 33.05, 32.39, 21.24, 21.20 (CH₂); 13.02, 12.86 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 65.49; H, 6.37; N, 12.22, gef.: C, 65.35; H, 6.41; N, 12.03

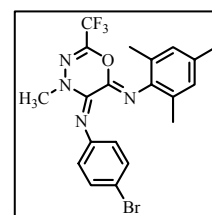
**7n** 4-Methyl-2-trifluoromethyl-5-(4-bromophenylimino)-6-(mesitylimino)-4*H*,5*H*-1,3,4-oxadiazinSummenformel: C₂₀H₁₈BrF₃N₄O, 467.28 g/mol

Ausbeute: n.d., gelbe Kristalle, Smp.: 94-95°C

MS (DEI): *m/z* = 468 [M⁺⁸¹Br], 451, 323, 296, 212, 197, 171, 145, 130, 115, 91, 65, 43.¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.33 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH); 6.79 (s, 2H, CH); 6.69 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, CH); 3.61 (s, 3H, CH₃N); 2.24, 1.85 (2s, 9H, CH_{3(mes)}) ppm¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 148.48, 138.31, 135.38, 133.95, 131.20, 128.38, 126.40, 121.07, 115.33 (CH, C_{Ar}, C_{imin}); 132.35 (q, *J* = 43 Hz, CO-CF₃); 116.46 (q, *J* = 273 Hz, CO-CF₃); 40.07 (CH₃N); 20.62, 18.05 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 51.41; H, 3.88; Br, 17.10; N, 11.99, gef.: C, 51.49; H, 3.81; Br, n.d.; N, 11.87

RKSA: fo3316



8.8 Synthesevorschrift zur Darstellung der Eisencarbonylkomplexe mittels Thermische Aktivierung

In einem Schlenkgefäß werden 0.825mmol des korrespondierenden 1,3,4-Oxadiazins **7** und 1.2mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 20mL *n*-Heptan gelöst und für 1.5h bei 50°C gerührt. Hierbei ist eine blaugrüne Färbung der ursprünglich gelben Lösung zu verzeichnen. Anschließend wird das LM mittels Kälte-destillation entfernt, der zurückbleibende Feststoff in 3mL DCM gelöst und auf 0.3g silanisiertes Kieselgel adsorbiert. Die getrocknete stationäre Phase wird auf eine mit Kieselgel beschickte Säule gegeben und chromatographisch mittels Petrolether/ DCM 1:1, mit ansteigender Polarität, gereinigt. Die Rekristallisation des dunkelroten Feststoffs aus Petrolether/ DCM liefert die dinuklearen Eisenkomplexe **37**.

37d [*7d*] $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_7$, 642.22 g/mol

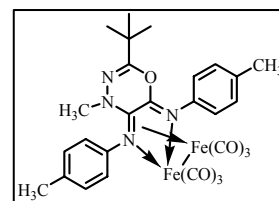
Ausbeute: 51%, bourdeaux-rote Kristalle

MS (FAB) m/z : 643 [M^+], 627, 614, 586, 571, 558, 530, 507, 474, 446, 418, 363, 350, 320, 307, 289

^1H -NMR (400MHz, THF-d_8): δ = 7.45 (s, 2H, CH_{Ar}); 7.30- 6.80 (m, 6H, CH_{Ar}); 2.58 (s, 3H, CH_3N); 2.37, 2.30 (2s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Tol})$); 0.94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm

^{13}C -NMR (100MHz, THF-d_8): δ = 217.69, 214.53, 210.52, 202.83 (CO); 155.88, 155.66 (C=N); 150.46, 147.07, 136.97, 136.71, 130.40, 130.055, 126.77, 125.17, 124.75 (C_{Ar} , C_{imin}); 42.80 (CH_3N); 36.19 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 27.33 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 20.89 ($\text{CH}_3(\text{Tol})$) ppm

RKSA: fo3208



37g [*7g*] $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_7$, 676.23 g/mol

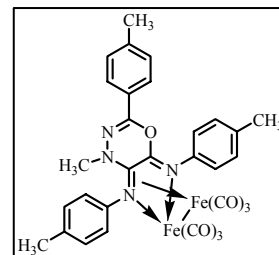
Ausbeute: 41%, bourdeaux-rote Kristalle

MS (FAB) m/z : 648 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 620, 592, 564, 536, 508, 480, 452, 396

^1H -NMR (400MHz, THF-d_8): δ = 7.70- 7.35 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.27- 6.90 (m, 8H, CH_{Ar}); 2.75 (s, 3H, CH_3N); 2.39, 2.33, 2.28 (3s, 9H, $\text{CH}_3(\text{Tol})$) ppm

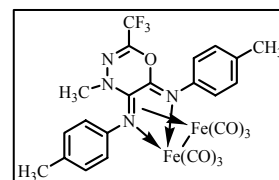
^{13}C -NMR (100MHz, THF-d_8): δ = 217.64, 214.36, 210.57 (CO); 156.80, 150.46, 146.94, 142.19, 137.08, 136.77, 130.51, 130.438, 130.13, 129.62, 126.82, 126.73, 125.08, 124.80, 120.72 (C_{Ar} , C_{imin}); 43.21 (CH_3N); 21.26, 20.92, 20.86 ($\text{CH}_3(\text{Tol})$) ppm

RKSA: fo3167



37j $[7j]Fe_2(CO)_6$ Summenformel: $C_{25}H_{17}Fe_2N_4O_7$, 654.11 g/mol

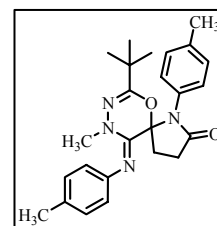
Ausbeute: 30%, bourdeaux-rote Kristalle

MS (FAB) m/z: 654 $[M^+]$, 626, 598, 570, 542, 514, 486, 458, 430, 401, 374, 355 1H -NMR (400MHz, THF- d_8): δ = 7.47 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 7.27- 7.16 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.40- 6.92 (m, 2H, CH_{Ar}); 2.69 (s, 3H, CH_3N); 2.38, 2.32 (2s, 6H, $CH_{3(Tol)}$) ppm ^{13}C -NMR (100MHz, THF- d_8): δ = 217.15, 213.55, 210.03, 202.43 (CO); 156.49, 149.65 145.97, 137.85, 137.22, 130.65, 130.35, 126.33, 124.54, 124.85 (C_{Ar} , C_{imin}); 117.37 (q, CF_3 , J =111.2 Hz); 43.71 (CH_3N); 20.91, 20.85 ($CH_{3(Tol)}$) ppm**8.9 Synthesevorschrift zur Darstellung der Spirolactame 38**

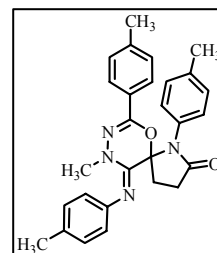
Ein Äquivalent des entsprechenden 1,3,4-Oxadiazins **7** (1mmol) wird mit 0.04eq $Ru_3(CO)_{12}$ in einem Autoklaven inert in 3mL Toluol gelöst. Anschließend werden nacheinander 8bar Ethylen und 12bar CO aufgespresst und für 16h auf 140°C erhitzt. Nach Erreichen von RT wird ein schwarzes Öl erhalten. Die Produktausbeuten sind anhand der NMR-spektroskopischen Daten des Rohproduktes geschätzt und ergeben folgende Daten:

38dSummenformel: $C_{25}H_{30}N_4O_2$, 418.53 g/mol

Ausbeute: ca. 90%

 ^{13}C -NMR (50MHz, THF- d_8): δ = 173.59 (CO); 153.75, 147.20, 137.50, 134.45, 131.34, 129.54, 129.34, 128.78, 125.91, 121.02, (C_{Ar} , C_{imin}); 93.96 (C_{Spiro}); 36.12 (CH_3N); 33,06 ($C(CH_3)_3$); 29.04 (CH_2); 27.61 ($C(CH_3)_3$); 23.24 (CH_2); 21.38 ($CH_{3(Tol)}$) ppm**38g**Summenformel: $C_{28}H_{28}N_4O_2$, 452.55 g/mol

Ausbeute: ca. 50%

 ^{13}C -NMR (50MHz, THF- d_8); ausgewählte Signale: δ = 173.82 (C=O); 93.99 (C_{Spiro}); 39.99 (CH_3N); 32.37, 29.13 (CH_2) ppm

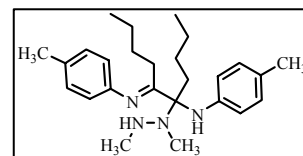
8.10 Synthesevorschrift zur Darstellung des 1,2-Diazetidinalkylierungsproduktes

In einem Schlenkgefäß werden 2mmol des entsprechenden Δ^2 -1,2-Diazetins **3** mit 30mL Tetrahydrofuran versetzt und die sich bildende gelbe Lösung auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 4.5mmol *n*-BuLi (1.6M-Lsg. in THF) wird die sich langsam entfärbende Lösung für ca. 60min bei -78°C weiter gerührt und anschließend mit 9mmol TEA*HCl abgefangen. Die Reaktionslösung wird mittels Vakuumdestillation bei RT bis zur Trockne eingengt, säulenchromatographisch aufgereinigt (Al_2O_3 ; Toluol/Aceton 50:1) und aus wässrigen Methanol umkristallisiert, wobei schließlich das Ringöffnungsprodukt von **3a** in Form farbloser Kristalle erhalten wird. Lösungen hiervon neigen bereits oberhalb 40°C unter Bildung des entsprechenden aromatischen Isonitrils zur Zersetzung.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_4$, 408.62 g/mol

Ausbeute: 42%, farblose Kristalle, Smp.: $>50^\circ\text{C}$ dec.

MS (DEI) m/z : 409 [M^+], 380, 348, 302, 242, 232, 200, 177, 158, 146, 120, 106, 91, 59



$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, THF-d_8): δ = 6.97 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.81 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.70-6.50 (m, 4H, CH_{Ar}); 4.94 (s, 1H, NH); 2.45-2.00 (m, 16H, CH_2 , $\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 1.41-1.18 (m, 8H, CH_2 , $\text{CH}_{3(\text{tol})}$); 0.88 (t, 6H, J = 6.8 Hz, CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63MHz, THF-d_8): δ = 162.42, 149.76, 145.99, 130.19, 129.91, 129.76, 125.30, 121.11, 115.04 (C_{Ar} , C_{imin} , C=O); 64.94 (C_{quat}); 41.06, 36.24, 35.58, 27.19, 24.14, 20.87, 20.52, 14.63, (CH_2 , CH_3) ppm

8.11 Synthesevorschrift zur Darstellung der Pyridazine **8**

In einem Schlenkgefäß werden 2mmol des entsprechenden Δ^2 -1,2-Diazetins **1** mit 30mL THF versetzt und die sich bildende gelbe Lösung auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 2.1mmol LiHMDS (1M-Lsg. in THF) wird die sich rot färbende Lösung für 5min gerührt, 4mmol der korrespondierenden Ketonkomponente zugesetzt und für weitere 15-30min bei -78°C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung RT erreicht hat wird diese, in Abhängigkeit der eingesetzten Carbonylkomponente, mittels DC (Al_2O_3 ; Toluol/Aceton 20:1) in regelmäßigen Abständen kontrolliert und nach erfolgtem Umsatz mit 4mmol TEA*HCl abgefangen. Die sich gelb färbende Reaktionslösung wird mittels Gelfiltration (Al_2O_3 ; THF) von den höhermolekularen Verunreinigungen getrennt, bis zur Trockne eingengt und aus wässrigen Methanol oder Aceton umkristallisiert, wobei schließlich **8** erhalten wird. Im Fall der Derivate **8o**, **q**, **s-v** ist

vor der Rekristallisation eine säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich. Hierbei werden mittels einer Gradientenelution (SiO₂; Toluol/Aceton 20:1→5:1) die Produkte erhalten.

8a *1,6-Dimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin*

Summenformel: C₂₀H₂₂N₄, 318.42 g/mol

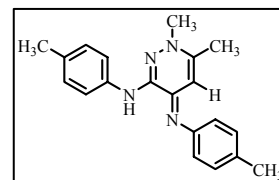
Ausbeute: 96%, dunkelgelb-prismische Kristalle, Smp.: 152°C

MS (DEI) m/z: 318 [M⁺], 317, 302, 226, 212, 151, 144, 113, 91, 56

¹H-NMR (250MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.96 (s, 1H, NH); 7.49 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.07-6.98 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.72 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.56 (s, 3H, CH₃N); 2.22, 2.21 (2s, 6H, CH₃(tol)); 2.00 (s, 3H, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CD₂Cl₂): δ = 148.46, 146.80, 143.80, 143.06, 137.00, 130.51, 129.95 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 97.78 (C=C); 41.87 (CH₃N); 19.78, 19.66 (CH₃(tol)); 18.82 (CH₃) ppm

EA: ber. C₂₀H₂₂N₄·½H₂O: C, 73.37; H, 7.08; N, 17.11, gef.: C, 73.68; H, 7.08; N, 17.10.



8b *1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin*

Summenformel: C₂₁H₂₄N₄, 332.44 g/mol

Ausbeute: 76%, dunkelgelb-prismische Kristalle, Smp.: 158°C

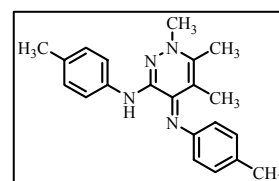
MS (DEI) m/z: 332 [M⁺], 331, 315, 226, 214, 195, 158, 120, 91

¹H-NMR (400MHz, THF-d₈): δ = 8.96 (s, 1H, NH); 7.59 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, CH_{Ar}); 7.07 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 6.97 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz, CH_{Ar}); 6.65 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 3.79 (s, 3H, CH₃N); 2.29 (s, 6H, CH₃(tol)); 2.22 (s, 3H, CH₃); 1.60 (s, 3H, CH₃) ppm

¹³C-NMR (100MHz, THF-d₈): δ = 146.98, 140.23 (C_{imin}); 150.38, 138.45, 129.41, 128.81, 128.79, 128.10, 120.79, 117.17 (C_{Ar}); 143.52 (C_{en}); 107.17 (C=C); 43.51 (CH₃N); 19.96, 19.85 (CH₃(tol)); 15.21, 14.68 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 75.87; H, 7.28; N, 16.85, gef.: C, 75.46; H, 7.33; N, 16.69

RKSA: fo2463



8c *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-6-ethyl-1,4-dihydropyridazin*

Summenformel: C₂₁H₂₄N₄, 332.44 g/mol

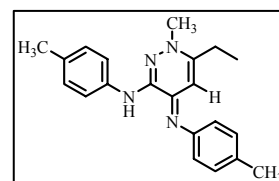
Ausbeute: 22%, gelbe prismische Kristalle, Smp.: 126-131°C

MS (DEI) m/z: 332 [M⁺], 331, 317, 240, 226, 171, 166, 158, 120, 91, 70

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 8.73 (s, 1H, NH); 7.63 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.07 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.79 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 5.90 (s, 1H, CH); 3.69 (s, 3H, CH₃N); 2.45 (q, 2H, *J* = 7.5 Hz, CH₂); 2.29, 2.28 (2s, 6H, CH₃(tol)); 1.13 (t, 3H, *J* = 7.5 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 149.17, 148.99, 147.02, 143.07, 137.72, 129.96, 129.36 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 128.83, 128.44, 121.08, 117.62 (CH_{Ar}); 95.95 (C=C); 41.08 (CH₃N); 25.11 (CH₂); 19.63, 19.48 (CH₃(tol)); 11.25 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 75.87; H, 7.28; N, 16.85, gef.: C, 75.40; H, 7.44; N, 16.67



8d *1,6-Dimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-5-propyl-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₃H₂₈N₄, 360.50 g/mol

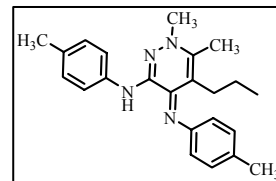
Ausbeute: 66%, farblose nadelartige Kristalle, Smp.: 166°C

MS (DEI) m/z: 360 [M⁺], 345, 239, 225, 107, 91, 65, 56

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.83 (s, 1H, NH); 7.54 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.10-7.00 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.71 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.75 (s, 3H, CH₃N); 2.30, 2.29 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 2.18 (s, 3H, CH₃); 2.06 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH₂); 1.12 (hex, 2H, *J* = 8.3 Hz, CH₂); 0.46 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 150.03, 147.27, 142.82, 139.57, 138.10, 130.17, 129.76 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.20, 128.85, 120.31, 118.34 (CH_{Ar}); 112.94 (C=C); 44.42 (CH₃N); 28.73, 22.20 (CH₂); 20.79, 20.75 (CH_{3(tol)}); 15.33, 13.47 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 76.63; H, 7.83; N, 15.54, gef.: C, 76.57; H, 7.86; N, 15.32

**8e** *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-6-butyl-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₃H₂₈N₄, 360.50 g/mol

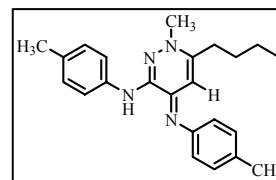
Ausbeute: 27%, farblose nadelige Kristalle, Smp.: 156°C

MS (DEI) m/z: 360 [M⁺], 359, 317, 302, 254, 211, 172, 156, 91

¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 8.72 (s, 1H, NH); 7.62 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.05 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.78 (d, 2H, *J* = 7.3 Hz, CH_{Ar}); 5.87 (s, 1H, CH); 3.69 (s, 3H, CH₃N); 2.42 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, CH_{2(en)}); 2.28, 2.27 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.54-1.29 (m, 4H, CH₂); 0.91 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 147.71, 146.34, 145.58, 141.45, 136.23, 128.47, 127.89 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 127.36, 126.97, 119.60, 116.16 (CH_{Ar}); 95.45 (C=C); 39.76 (CH₃N); 30.37, 28.28, 20.34 (CH₂); 18.17, 18.02 (CH_{3(tol)}); 11.20 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 76.63; H, 7.83; N, 15.54, gef.: C, 76.44; H, 7.81; N, 15.51

**8f** *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-6-isopropyl-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₂H₂₆N₄, 346.47 g/mol

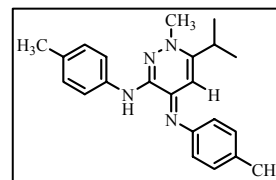
Ausbeute: 79%, gelbe Kristalle, Smp.: 146°C

MS (DEI) m/z: 346 [M⁺], 345, 331, 330, 303, 248, 240, 224, 165, 144, 127, 91, 42

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (s, 1H, NH); 7.51 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH_{Ar}); 7.06 – 7.03 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.81 (d, 2H, *J* = 8.22 Hz, CH_{Ar}); 5.97 (s, 1H, CH); 3.65 (s, 3H, CH₃N); 2.73 (sept, 1H, *J* = 6.8 Hz, CH); 2.25, 2.23 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.05 (d, 6H, *J* = 6.9 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 152.47, 147.94, 146.24, 142.80, 136.66, 130.18, 129.57 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 128.74, 128.22, 120.72, 117.50 (CH_{Ar}); 93.52 (C=C); 41.48 (CH₃N); 28.71 (CH); 20.40 (CH₃); 19.89, 19.74 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 76.27; H, 7.56; N, 16.17, gef.: C, 75.98; H, 7.41; N, 15.94

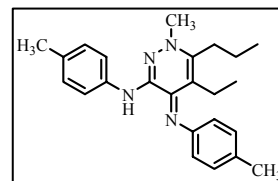


8g *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-5-ethyl-6-propyl-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₄H₃₀N₄, 374.52 g/mol

Ausbeute: 81%, gelb-nadelige Kristalle, Smp.: 170-171°C

MS (DEI) m/z: 374 [M⁺], 359, 345, 269, 252, 238, 179, 141, 107, 91, 65¹H-NMR (400MHz, THF-d₈): δ = 8.82 (s, 1H, NH); 7.58 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar});7.13 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.06 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz, CH_{Ar}); 6.78 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.83 (s, 3H, CH₃N); 2.54 (t, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{2(en)}); 2.35, 2.34 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 2.21 (q, 2H, *J* = 7.3 Hz, CH₂); 1.64 (hex, 2H, *J* = 7.8 Hz, CH₂); 1.18 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, CH₃); 0.73 (t, 3H, *J* = 7.3 Hz, CH₃) ppm¹³C-NMR (100MHz, THF-d₈): δ = 147.38, 139.57 (C_{imin}); 149.80, 138.14, 130.23, 129.73, 129.22, 128.83, 120.32, 118.42 (C_{Ar}); 146.39 (C_{en}); 114.24 (C=C); 43.90 (CH₃N); 30.67, 22.15, 19.53 (CH₂); 20.85, 20.76 (CH_{3(tol)}); 14.21, 14.12 (CH₃) ppm

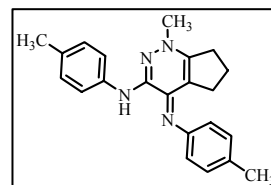
EA: ber.: C, 76.97; H, 8.07; N, 14.96, gef.: C, 76.78; H, 8.08; N, 14.79

**8h** *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-4,5,6,7-tetrahydro-1H-cyclopenta[c]pyridazin*Summenformel: C₂₂H₂₄N₄, 344.45 g/mol

Ausbeute: 76%, gelbe nadelige Kristalle, Smp.: 186°C dec.

MS (DEI) m/z: 343 [M⁺], 238, 126, 107, 91, 70¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.62 (s, 1H, NH); 7.59 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH_{Ar});7.10 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 7.01 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 6.73 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 3.66 (s, 3H, CH₃N); 2.67 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, CH₂); 2.31, 2.30 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 2.11 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz, CH₂); 1.77 (q, 2H, *J* = 7.6 Hz, CH₂) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 149.86, 149.62, 147.54, 140.70, 138.08, 130.57, 130.35 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.21, 128.28, 122.31, 118.46 (CH_{Ar}); 112.46 (C=C); 42.88 (CH₃N); 31.41, 30.88, 21.76 (CH₂); 20.88, 20.76 (CH_{3(tol)}) ppm

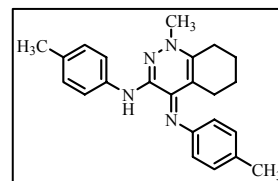
EA: ber.: C, 76.71; H, 7.02; N, 16.27, gef.: C, 76.57; H, 7.10; N, 16.10

**8i** *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4,5,6,7,8-hexahydrocinnolin*Summenformel: C₂₃H₂₆N₄, 358.48 g/mol

Ausbeute: 69%, dunkelgelb-rhombische Kristalle, Smp.: 192°C

MS (DEI) m/z: 358 [M⁺], 357, 343, 315, 267, 253, 171, 133, 91¹H-NMR (250MHz, THF-d₈): δ = 8.87 (s, 1H, NH); 7.57 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz, CH_{Ar}); 7.03 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 6.92 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 6.61 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.68 (s, 3H, CH₃N); 2.56 (t, 2H, *J* = 6.5 Hz, CH₂); 2.25 (s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.93 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz, CH₂); 1.69-1.61 (m, 2H, CH₂); 1.42-1.32 (m, 2H, CH₂) ppm¹³C-NMR (63MHz, THF-d₈): δ = 147.47, 140.69 (C_{imin}); 151.38, 139.49, 130.27, 129.78, 129.76, 129.66, 128.75, 121.87, 118.78 (C_{Ar}); 144.26 (C_{en}); 110.64 (C=C); 43.02 (CH₃N); 28.39, 27.63, 23.03, 22.81 (CH₂); 20.96, 20.84 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 77.06; H, 7.31; N, 15.63, gef.: C, 76.96; H, 7.42; N, 15.35

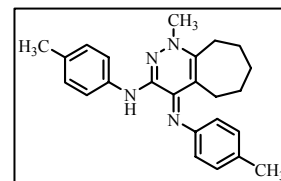


8j *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclohepta[c]pyridazin*Summenformel: C₂₄H₂₈N₄, 372.51 g/mol

Ausbeute: 87%, dunkelgelbe Kristalle, Smp.: 153°C

MS (DEI) m/z: 372 [M⁺], 343, 266, 251, 238, 235, 223, 205, 197, 107, 91¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.88 [s, 1H, NH (THF-d₈)]; 7.55 (d, 2H, J = 8.4Hz, CH_{Ar}); 7.09 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.01 (d, 2H, J = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 6.72 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 3.80 (s, 3H, CH₃N); 2.72-2.68 (m, 2H, CH₂); 2.29 (s, 6H, CH₃(tol)); 2.23 (t, 2H, J = 5.5 Hz, CH₂); 1.70-1.53 (m, 4H, CH₂); 1.37-1.24 (m, 2H, CH₂) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 150.47, 149.85, 147.65, 140.24, 138.01, 130.25, 129.56 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.20, 129.13, 120.16, 118.40 (CH_{Ar}); 115.27 (C=C); 44.64 (CH₃N); 93.96, 29.84, 26.75, 26.72, 24.80 (CH₂); 20.83, 20.75 (CH₃(tol)) ppm

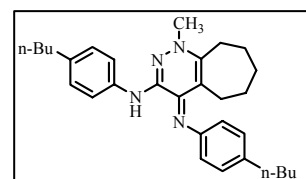
EA: ber.: C, 77.38; H, 7.58; N, 15.04, gef.: C, 77.28; H, 7.57; N, 14.81

**8k** *1-Methyl-3-(4-n-Butylphenylamino)-4-(4-n-Butylphenylimino)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclohepta[c]pyridazin*Summenformel: C₃₀H₄₀N₄, 456.67 g/mol

Ausbeute: 55%, gelbe schuppige Kristalle, Smp.: 87°C

MS (DEI): m/z = 456 [M⁺], 427, 413, 399, 309, 295, 253, 251, 185, 177, 156, 131, 106, 91.¹H NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (s, 1H, NH); 7.49 (d, 2H, J = 8.5 Hz, CH); 7.02 (d, 2H, J = 8.5 Hz, CH); 6.94 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH); 6.66 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH); 3.73 (s, 3H, CH₃N); 2.68-2.58 (m, 2H, CH₂); 2.48 (t, 4H, J = 7.5 Hz, CH₂); 2.21-2.11 (m, 2H, CH₂); 1.63-1.41 (m, 8H, CH₂); 1.36-1.16 (m, 6H, CH₂); 0.84 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH₃) ppm¹³C NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 150.65, 149.89, 147.68, 140.19, 138.23 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 135.45, 134.90, 128.56, 128.51, 120.11, 118.36 (CH_{Ar}); 115.31(C=C); 44.68 (CH₃N); 35.07, 35.00, 33.98, 33.80, 31.00, 29.86, 26.71, 26.68, 24.86 (CH₂); 22.33, 22.28, 14.01, 13.99 (CH₃) ppm

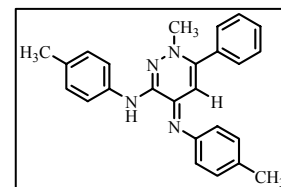
EA: ber.: C, 78.90; H, 8.83; N, 12.27, gef.: C, 78.86; H, 9.01; N, 12.15

**8l** *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-6-phenyl-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₅H₂₄N₄, 380.48 g/mol

Ausbeute: 92%, hellgelbe Kristalle, Smp.: 158-158°C

MS (DEI) m/z: 380 [M⁺], 379, 364, 274, 182, 144, 118, 91, 77¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.51 (s, 1H, NH); 7.56 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.23-7.00 (m, 9H, CH_{Ar}); 6.80 (d, 2H, J = 7.84 Hz, CH_{Ar}); 5.87 (s, 1H, CH); 3.46 (s, 3H, CH₃N); 2.24, 2.22 (2s, 6H, CH₃(tol)) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 148.92, 148.32, 147.96, 143.32, 137.58, 135.10, 131.52, 130.93 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.81, 129.33, 129.27, 128.65, 128.33, 121.69, 118.77 (CH_{Ar}); 99.60 (C=C); 44.08 (CH₃N); 20.88, 20.82 (CH₃(tol)) ppm

EA: ber.: C, 78.92; H, 6.36; N, 14.73, gef.: C, 77.65; H, 6.36; N, 14.49

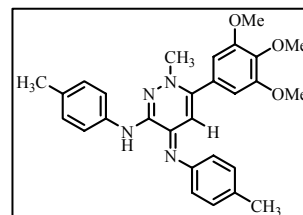


8m *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-6-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₈H₃₀N₄O₃, 470.56 g/mol

Ausbeute: 90%, hellgelbe Kristalle, Smp.: 192-193°C

MS (DEI) m/z: 470 [M⁺], 469, 455, 439, 408, 339, 262, 235, 198, 91¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.50 (s, 1H, NH); 7.56 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar});7.10 – 6.98 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.81 (d, 2H, *J* = 8.22 Hz, CH_{Ar}); 5.89 (s, 1H, CH);3.32 (s, 3H, CH₃O); 3.78 (s, 6H, CH₃O); 3.77 (s, 3H, CH₃N); 2.22, 2.21 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 153.34, 148.84, 148.23, 147.96, 143.15, 138.74, 137.45, 131.54, 130.93, 130.43(C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.80, 129.31, 121.67, 118.71, 105.63 (CH_{Ar}); 99.21 (C=C); 60.91, 56.31 (CH₃O); 44.04(CH₃N); 20.87, 20.79 (CH_{3(tol)}) ppm

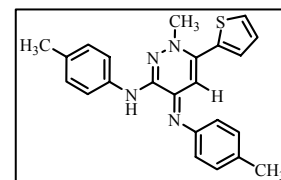
EA: ber.: C, 71.47; H, 6.43; N, 11.91, gef.: C, 71.27; H, 6.47; N, 11.93

**8n** *1-Methyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-6-(thien-2-yl)-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₃H₂₂N₄S, 386.51 g/mol

Ausbeute: 89%, dunkelgelbe Kristalle, Smp.: 163°C

MS (DEI) m/z: 386 [M⁺], 385, 370, 280, 193, 185, 147, 124, 91¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 8.42 (s, 1H, NH); 7.55 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.29 (dd, 1H, ³*J* = 5.0 Hz, ⁵*J* = 1.3 Hz, CH_{Ar}); 7.05-6.94 (m, 6H, CH_{Ar}); 6.81 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.03 (s, 1H, CH); 3.59 (s, 3H, CH₃N); 2.23, 2.22 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 147.65, 146.77, 141.88, 140.33, 136.40, 134.08, 130.66, 130.02 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 128.80, 128.29, 127.70, 126.59, 126.23, 120.58, 117.77 (CH_{Ar}); 99.93 (C=C); 43.29 (CH₃N); 19.86, 19.78 (CH_{3(tol)}) ppm

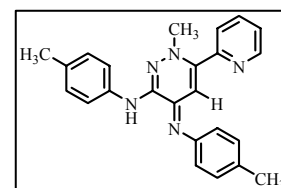
EA: ber.: C, 71.47; H, 5.74; N, 14.50; S, 8.30, gef.: C, 71.11; H, 6.00; N, 14.58; S, 8.12

**8o** *1-Methyl-6-(2-pyridyl)-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin*Summenformel: C₂₄H₂₃N₅, 381.47 g/mol

Ausbeute: 12%, gelbe Kristalle, Smp.: 159-162°C

MS (DEI) m/z: 381 [M⁺], 380, 365, 303, 275, 262, 190, 183, 131, 119, 104, 91, 78¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (d, 1H, ³*J* = 4.1 Hz, CH_{Py}); 7.65 (td, 1H, ³*J* = 8 Hz, ⁴*J* = 2 Hz, CH_{Py}); 7.57 (d, 2H, ³*J* = 8 Hz, CH); 7.28-7.16 (m, 2H, CH_{Py}); 7.04 (t, 4H, ³*J* = 8 Hz, CH); 6.82 (d, ³*J* = 8 Hz, 2H); 5.98 (s, 1H, CH); 3.58 (s, 3H, CH₃N); 2.24, 2.22 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 153.66, 149.39, 148.32, 147.83, 146.45, 143.21, 137.49, 137.11, 131.59, 130.98, 129.80, 129.30, 123.98, 123.82, 121.68, 118.80 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 99.65 (C=C); 44.18 (CH₃N); 20.87, 20.79 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 75.56; H, 6.08; N, 18.36, gef.: C, 75.04; H, 6.27; N, 18.07

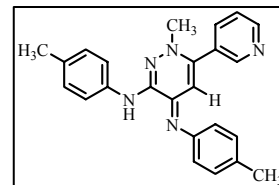


8p 1-Methyl-6-(3-pyridyl)-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazinSummenformel: C₂₄H₂₃N₅, 381,47 g/mol

Ausbeute: 68%, gelbe Kristalle, Smp.: 186-187°C

MS (DEI) m/z: 380 [M⁺], 365, 351, 289, 275, 260, 246, 219, 205, 156, 144, 131, 119¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.68 (dd, 1H, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, CH_{Py}); 8.61(dd, 1H, ⁴J = 2.3 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, CH_{Py}); 7.71-7.59 (m, 3H, CH_{Py}, CH_{Ar}); 8.68 (qd, 1H, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, CH_{Py}); 7.22-7.08 (m, 4H; CH_{Ar}); 6.89 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H); 5.95 (s, 1H, C=C); 3.58 (s, 3H, CH₃N); 2.35, 2.32 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 150.50, 148.99, 148.48, 148.03, 144.91, 142.95, 137.35, 135.77, 131.86, 131.19, 131.10, 129.88, 129.36, 123.33, 121.53, 118.86 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 99.99 (=CH); 44.10 (CH₃N); 20.88, 20.80 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 75.56; H, 6.08; N, 18.36, gef.: C, 75.50; H, 6.09; N, 18.34

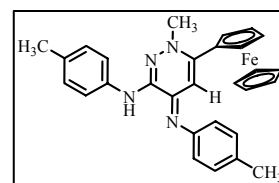
**8q** 1-Methyl-6-(2-ferrocenyl)-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazinSummenformel: C₂₉H₂₈FeN₄, 488.41 g/mol

Ausbeute: 63%, braune Kristalle, Smp.: >150°C, dec.

MS (DEI) m/z: 488 [M⁺], 472, 421, 244, 236, 229, 190, 121, 91, 65, 28¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.66 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 7.20 (d, 2H, J = 8.1Hz); 7.16 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 6.99 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH); 6.58 (s, 1H, CH); 4.40 (t, 2H, J = 1.75 Hz, CH); 4.33 (t, 2H, J = 1.75 Hz, CH); 4.12 (s, 5H, CH); 3.68 (s, 3H, CH₃N); 2.37, 2.36 (2s, 6H, CH_{3(tol)}) ppm¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.62, 147.49, 146.08, 143.69, 137.68, 131.51, 130.82 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.89, 129.30, 121.88, 118.75 (CH_{Ar}); 99.65 (C=C); 82.08, 70.36, 69.99, 68.68 (CH_{Fe}); 44.13 (CH₃N), 20.95, 20.81 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 71.32; H, 5.78; N, 11.47, gef.: C, 70.21; H, 5.71; N, 11.43

RKSA: fo2874

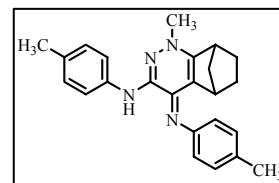
**8r** NorkampferderivatSummenformel: C₂₄H₂₆N₄, 370.49 g/mol

Ausbeute: 50%, gelbe Kristalle, Smp.: 190-192°C

MS (DEI) m/z: 370 [M⁺], 369, 341, 326, 248, 236, 209, 163, 125, 91, 65, 39¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ = 8.75 (s, 1H, NH); 7.63 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar});7.14 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.11 (d, 2H, J = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 6.85 (d, 2H, J = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 3.76 (s, 3H, CH₃N); 3.23 (d, J = 2.4 Hz, 1H, CH); 2.50 (d, J = 1.8 Hz, 1H, CH); 2.38, 2.35 (2s, 6H, CH_{3(tol)}); 1.89-1.77 (m, 1H, ½CH₂); 1.62-1.50 (m, 2H, 2½CH₂); 1.33-1.19 (m, 2H, 2½CH₂); 1.16 (d, 1H, J = 8.8 Hz, ½CH₂) ppm¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ = 153.86, 150.78, 148.24, 138.91, 138.05, 130.86, 130.47 (C_{imin}, C_{Ar}, C_{en}); 129.21, 129.15, 121.82, 118.65 (CH_{Ar}); 116.54 (C=C); 42.51 (CH₃N); 41.90, 41.07 (CH); 42.56, 26.28, 25.64 (CH₂), 20.95, 20.79 (CH_{3(tol)}) ppm

EA: ber.: C, 77.80; H, 7.07; N, 15.12, gef.: C, 77.73; H, 7.20; N, 14.90

RKSA: fo2775



8s Tropinonderivat

Summenformel: $C_{25}H_{29}N_5$, 399.53 g/mol

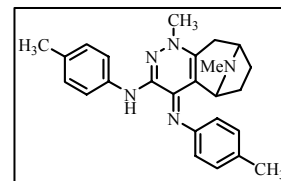
Ausbeute: 67%, gelbe Kristalle, Smp.: 160°C

MS (DEI) m/z: 399 [M^+], 370, 356, 317, 253, 238, 177, 132, 91, 82, 42

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 8.81 (s, 1H, NH); 7.58 (d, 2H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.12 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.05 (d, 2H, J = 7.7 Hz, CH_{Ar}); 6.76 (d, 2H, J = 8.1 Hz, CH_{Ar}); 3.65 (d, 1H, J = 6.4 Hz, CH); 3.64 (s, 3H, CH_3N); 3.33 (t, J = 6.1 Hz, 1H, CH); 2.96-2.88 (m, 1H, $\frac{1}{2}CH_{2A}$); 2.33, 2.32 (2s, 6H, $CH_{3(tol)}$); 2.17 (s, 3H, CH_3N); 2.16-2.10 (m, 1H, $\frac{1}{2}CH_{2A}$); 2.10-1.98 (m, 1H, $\frac{1}{2}CH_{2B}$); 1.84-1.63 (m, 2H, CH_{2C}); 1.53-1.44 (m, 1H, $\frac{1}{2}CH_{2B}$) ppm

^{13}C -NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 150.47, 147.40, 139.67, 138.29, 137.99, 130.50, 130.39 (C_{imin} , C_{Ar} , C_{en}); 129.23, 129.22, 120.60, 118.52 (CH_{Ar}); 113.79 ($C=C$); 57.54, 57.28 (CH); 42.20, 36.77 (CH_3-N); 33.66, 32.65, 29.34 (CH_2), 20.82, 20.77 ($CH_{3(tol)}$) ppm

EA: ber.: C, 75.15; H, 7.32; N, 17.53, gef.: C, 75.07; H, 7.33; N, 17.49

**8t** Östron-3-methyletherderivat

Summenformel: $C_{36}H_{40}N_4O$, 544.73 g/mol

Ausbeute: 64%, hellgelbe Kristalle, Smp.: 213-214°C

MS (DEI) m/z: 544 [M^+], 529, 367, 355, 341, 272, 226, 194, 106, 91

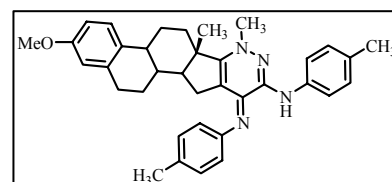
1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 8.78 (s, 1H, NH); 7.65 (d, 2H, J = 7.9 Hz, CH_{Ar}); 7.21-7.13 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.10 (d, 2H, J = 7.9 Hz, CH_{Ar}); 6.80 (d, 2H, J = 7.9 Hz, CH_{Ar}); 6.74 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.4 Hz, CH_{Ar}); 6.65 (d, 2H, J = 2.4 Hz, CH_{Ar}); 3.85 (s, 3H, CH_3N); 3.80 (s, 3H, CH_3O); 2.92-2.80 (m, 2H, CH_2); 2.50-2.31 (m, 8H, $\frac{1}{2}CH_{2A}$, $\frac{1}{2}CH_{2B}$, 2 $CH_{3(tol)}$); 2.31-2.21 (m, 1H, CH); 2.00-1.85 (m, 3H, $\frac{1}{2}CH_{2B}$, CH_2); 1.72-1.57 (m, 3H, $\frac{1}{2}CH_{2A}$, $\frac{1}{2}CH_{2C}$, CH); 1.57-1.45 (m, H, CH); 1.35-1.20 (m, 1H, $\frac{1}{2}CH_{2C}$); 1.09 (s, 3H, CH_3) ppm

^{13}C -NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 147.58, 140.69 (C_{imin}); 157.69, 149.90, 138.06, 137.81, 131.91, 130.48 ($C_{quat/Ar}$); 129.25, 128.54, 125.95, 122.08, 118.59, 113.89, 111.67 (CH_{Ar}); 157.23 (C_{en}); 111.79 ($C=C$); 55.23 (CH_3O); 53.88, 43.54, 36.90 (CH_{alk}); 46.41 (C_{quat}); 43.46 (CH_3N); 35.48, 30.32, 29.54, 26.87, 26.48 (CH_2); 20.95, 20.81 ($CH_{3(tol)}$); 15.90 (CH_3) ppm

$[\alpha]_D = +12.52^\circ$ (c 0.099 THF)

EA: ber.: C, 79.38; H, 7.40; N, 10.29, gef.: C, 78.89; H, 7.28; N, 10.09

RKSA: fo2687



8.12 Synthesevorschrift zur Darstellung der *Bis*-Pyridazine 8

8.12.1 Darstellung der *N,N*-Dimethylhydrazone der Carbonylkomponenten

In einem 250mL- Rundkolben werden 0.1mol des benötigten Ketons mit 0.15mol *N,N*-Dimethylhydrazin und 0.15mL Trifluoressigsäure nach dem Protokoll von YAMASHITA^[52] in 100mL Benzol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 30min am Rückfluss erhitzt und anschließend das sich bildende Wasser über einem Zeitraum von weiteren 3-5h mittels azeotroper Destillation unter Zuhilfenahme eines Wasserabscheiders entfernt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet, wodurch die *N,N*-Dimethylhydrazone erhalten werden.

Cycloheptyliden-N,N-dimethyl-hydrazon

Ausbeute: 69%; farblose Flüssigkeit; Sdp.: 73°C (13.3 mbar); Brechungsindex: $n_{D_{23}}$ 1,428

8.12.2 Darstellung der Dicarboxylkomponenten

In einem Schlenkgefäß werden 22mmol des *N,N*-Dimethylhydrazons in 100mL THF gelöst, auf -78°C und mit 22mmol *n*-BuLi (2.5M-Lsg. in *n*-Hexan) versetzt und für 40min bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss werden nach dem Protokoll von YAMASHITA^[52] 11mmol des benötigten Dihalogenalkans zugesetzt, das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt und für 12h gerührt. Nach Zugabe von 30mmol verdünnter Salzsäure und weiteren 24h Rühren wird die Lösung mittels CHCl_3 extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das LM mittels Vakuumdestillation entfernt und der verbleibende Rückstand aus *n*-Heptan bei -25°C rekristallisiert.

2,2'-(Hexan-1,6-diyl)-dizykloheptanon

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 306.48 g/mol

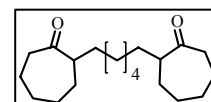
Ausbeute: 47%, farblose Kristalle, Smp.: 41-42°C

MS (DEI) m/z : 307 [M^+], 195, 177, 139, 135, 125, 112, 97, 84, 82, 81, 67, 55, 41

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CDCl_3): 2.57-2.28 (m, 6H, CH, CH_2); 1.96-1.71 (m, 8H, CH_2); 1.68-1.44 (m, 4H, CH_2); 1.42-1.07 (m, 16H, CH_2) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (63MHz, CDCl_3): δ = 216.52 (CO); 52.33 (CH); 42.61, 32.31, 31.24, 29.56, 29.49, 28.40, 27.12, 24.61 (CH_2) ppm

EA: ber.: C, 78.38; H, 11.18, gef.: C, 78.13; H, 11.09



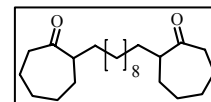
2,2'-(Decan-1,10-diyl)dicycloheptanon

Summenformel: $C_{24}H_{42}NO_2$, 362.59 g/mol

Ausbeute: 43%, farblose Kristalle, Smp.: 53-54°C

MS (DEI) m/z: 363 [M^+], 279, 251, 233, 179, 175, 166, 149, 125, 113, 112, 97, 83, 81, 67, 55, 41 1H -NMR (250MHz, $CDCl_3$): 2.60-2.25 (m, 6H, CH, CH_2); 2.00-1.71 (m, 8H, CH_2); 1.70-1.43 (m, 4H, CH_2); 1.41-1.06 (m, 24H, CH_2) ppm ^{13}C -NMR (63MHz, $CDCl_3$): δ = 216.56 (CO); 52.39 (CH); 42.59, 32.79, 32.36, 31.22, 29.65, 29.58, 29.50, 29.43, 28.40, 28.11, 27.20, 24.64 (CH_2) ppm

EA: ber.: C, 79.50; H, 11.68, gef.: C, 78.50; H, 11.71



8.12.3 Darstellung der Bis-Pyridazine

In einem Schlenkgefäß werden 4mmol des entsprechenden Δ^2 -1,2-Diazetins **1** mit 60mL Tetrahydrofuran versetzt und die sich bildende gelbe Lösung auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 4.2mmol LiHMDS (1M-Lsg. in THF) wird die sich rot färbende Lösung für 5min gerührt, 2mmol der korrespondierenden Bis-Carbonylkomponente zugesetzt und für weitere 15-30min bei -78°C gerührt. Nachdem die Reaktionslösung RT erreicht hat wird diese mittels DC (Al_2O_3 ; Toluol/Aceton 20:1) in regelmäßigen Abständen kontrolliert und nach erfolgtem Umsatz mit 5mmol TEA*HCl abgefangen. Die sich gelb färbende Reaktionslösung wird mittels Gelfiltration (Al_2O_3 ; THF) von den höhermolekularen Verunreinigungen getrennt, bis zur Trockne eingeeengt und aus wässrigen Methanol oder Aceton umkristallisiert, wobei schließlich **8u/v** erhalten wird. Im Fall der Derivate **8w/x** ist vor der Rekristallisation eine säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich. Hierbei werden mittels einer Gradientenelution (SiO_2 ; Toluol/Aceton 20:1 \rightarrow 2:1) die Produkte erhalten.

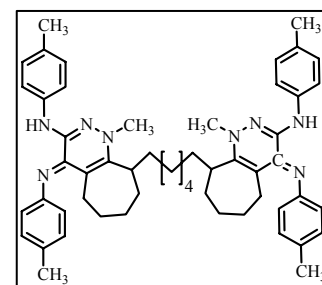
8u 9-(10-(3-(p-tolylamino)-4-(p-tolylimino)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1-methyl-1H-cyclohepta[c]pyridazin-9-yl)decyl)-4-(p-tolylimino)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1-methyl-N-p-tolyl-1H-cyclohepta[c]pyridazin-3-amin

Summenformel: $C_{54}H_{66}N_8$, 827.16 g/mol

Ausbeute: 43%, gelber Feststoff

MS (DEI) m/z: 828 [M^+], 814, 613, 568, 483, 460, 443, 424, 371, 343, 310, 307, 289, 273, 242, 226

1H -NMR (250MHz, $CDCl_3$): 8.48 (s, 2H, NH); 7.56 (d, 4H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.12 (d, 4H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.03 (d, 4H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.72 (d, 4H, J = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 3.88 (s, 6H, CH_3N); 3.22-3.03 (m, 2H, CH); 2.65-2.45 (m, 2H, CH); 2.32, 2.30 (2s, 12H, $CH_{3(Tol)}$); 2.14-0.98 (m, 28H, CH_2) ppm



^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 151.99, 150.26, 147.40, 141.68, 138.01, 130.35, 129.52, 129.22, 129.12, 119.96, 118.44, 114.28 (C_{imin} , C_{Ar}); 45.65, 40.48, 30.40, 29.76, 29.11, 27.93, 27.31, 27.13, 24.54, 20.83, 20.77 ppm

EA: ber.: C, 78.41; H, 8.04; N, 13.55, gef.: C, 77.33; H, 8.10; N, 13.14

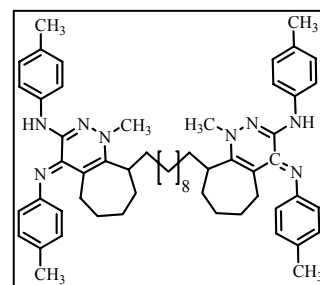
8v 9-(6-(3-(p-tolylamino)-4-(p-tolylimino)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1-methyl-1H-cyclohepta[c]pyridazin-9-yl)hexyl)-4-(p-tolylimino)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1-methyl-N-p-tolyl-1H-cyclohepta[c]pyridazin-3-amine

Summenformel: $\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{N}_8$, 883.26 g/mol

Ausbeute: 49%, gelber Feststoff, Smp.: 120°C, dec.

MS (ESI) m/z : 883 [M^+], 747, 623, 487, 442, 374

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): 7.55 (d, 4H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 7.10 (d, 4H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 7.02 (d, 4H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 6.71 (d, 4H, J = 7.8 Hz, CH_{Ar}); 3.87 (s, 6H, CH_3N); 3.22-3.00 (m, 2H, CH); 2.65-2.41 (m, 2H, CH); 2.31, 2.30 (2s, 12H, $\text{CH}_3(\text{Tol})$); 2.14-0.97 (m, 40H, CH_2) ppm



^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 152.16, 150.82, 147.40, 141.76, 138.03, 130.32, 129.45, 129.23, 129.13, 120.01, 118.43, 114.33 (C_{imin} , C_{Ar}); 45.64, 40.51, 30.39, 29.78, 29.62, 29.53, 29.10, 27.92, 27.37, 27.20, 24.54, 20.86, 20.78 ppm

EA: ber.: C, 78.87; H, 8.44; N, 12.69, gef.: C, 78.60; H, 8.61; N, 12.31

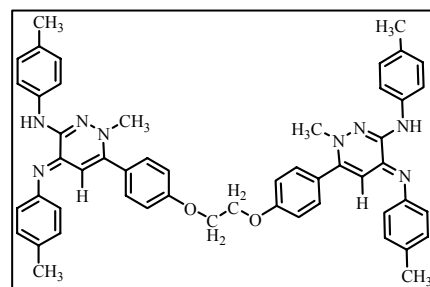
8w 6-(4-(2-(4-((5E)-6-(p-tolylamino)-5-(p-tolylimino)-2,5-dihydro-2-methylpyridazin-3-yl)phenoxy)ethoxy)-phenyl)-4-(p-tolylimino)-1,4-dihydro-1-methyl-N-p-tolylpyridazin-3-amine

Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_2$, 819.06 g/mol

Ausbeute: 53%, gelbe Kristalle

MS (DEI) m/z : 819 [M^+], 804, 728, 713, 686, 595, 557, 542, 421, 408, 394, 339, 269, 260, 146, 132, 120, 91, 57

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): 8.54 (s, 2H, NH); 7.67 (d, 4H, J = 8.41 Hz, CH_{Ar}); 7.32-7.07 (m, 12H, CH_{Ar}); 7.05-6.83 (m, 8H, CH_{Ar}); 5.98 (s, 1H, CH); 4.34 (s, 4H, CH_2O); 3.59 (s, 6H, CH_3N); 2.35, 2.32 (2s, 12H, $\text{CH}_3(\text{Tol})$) ppm



^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): δ = 159.23, 148.95, 148.03, 147.90, 143.40, 137.59, 131.48, 130.91, 129.80, 129.33, 127.96, 121.71, 118.73, 114.72, 99.69 (C_{Im} , C_{Ar}); 66.51 (CH_2O); 44.06 (CH_3N); 20.89, 20.81 ($\text{CH}_3(\text{Tol})$) ppm

8x 6-(4-(4-(4-((5E)-6-(p-tolylamino)-5-(p-tolylimino)-2,5-dihydro-2-methylpyridazin-3-yl)phenoxy)butoxy)-phenyl)-4-(p-tolylimino)-1,4-dihydro-1-methyl-N-p-tolylpyridazin-3-amine

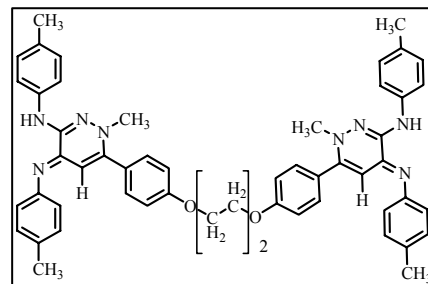
Summenformel: C₅₄H₅₄N₈O₂, 847.06 g/mol

Ausbeute: 60%, gelbe Kristalle

MS (DEI) m/z: 847 [M⁺], 832, 830, 756, 742, 741, 714, 639, 586, 571, 543, 480, 451, 449, 423, 394, 365, 294, 285, 248, 222, 165, 146, 120, 106, 69, 32

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): 8.45 (s, 2H, NH); 7.67 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz, H₂CH_{Ar}); 7.29-7.06 (m, 12H, CH_{Ar}); 6.99-6.80 (m, 8H, CH_{Ar}); 5.98 (s, 2H, CH); 4.06 (s, 4H, CH₂O); 3.59 (s, 6H, CH₃N); 2.35, 2.32 (2s, 12H, CH₃(Tol)); 2.00 (s, 4H, CH₂) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 159.65, 148.99, 148.17, 147.88, 143.44, 137.60, 131.44, 130.88, 129.79, 129.71, 129.32, 127.41, 121.73, 118.72, 99.71 (C_{Im}, C_{Ar}); 67.97, 67.57 (CH₂O); 44.06 (CH₃N); 25.90, 25.62 (CH₂); 20.88, 20.81 (CH₃(Tol)) ppm



8.13 Synthesevorschrift zur Darstellung der Metallkomplexe von **8**

8.13.1 Darstellung der Metallkomplexe aus den Metall-acetylacetonaten

Variante a)

In einem Schlenkgefäß werden 0.15mmol des korrespondierenden Dihydropyridazins **8** mit 0.15mmol bzw. 0.075mmol des benötigten Metallacetylacetonats in 15 mL Mesitylen gelöst und auf 150°C erhitzt. Das sich hierbei bildende Acetylaceton wird hierbei kontinuierlich mittels einer Kälte-destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die anschließende Entfernung des Lösungsmittels mittels Kälte-destillation und Rekristallisation aus THF/*n*-Heptan 1:5 liefert die Metallkomplexe von **8**.

Variante b)

In einem Schlenkgefäß wird 0.15mmol des Dihydropyridazins **8** in 10mL THF gelöst, auf -78°C gekühlt und anschließend mit 0.15mmol LiHMDS-Lösung (1M-Lsg. in THF) versetzt. Nachdem die Reaktionslösung RT erreicht hat, werden 0.15mmol bzw. 0.075mmol des entsprechenden Übergangsmetallacetylacetonats zugesetzt und für weitere 6h bei RT gerührt. Die anschließende Entfernung des Lösungsmittels mittels Kälte-destillation und Rekristallisation aus THF/*n*-Heptan 1:5 liefert die Metallkomplexe von **8**.

8.13.2 Darstellung der Metallkomplexe aus den Metallhalogeniden

Variante c)

In einem Schlenkgefäß werden 0.15mmol des Dihydropyridazins **8** und 0.15mmol des Metallhalogenids in 10mL Mesitylen bzw. THF und mit 1mL TEA versetzt und für 24h bei RT gerührt. Die anschließende Entfernung des Lösungsmittels mittels Kälte-destillation und Rekristallisation aus THF/*n*-Heptan 1:5 liefert die Metallkomplexe von **8**.

39a (1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylaminato)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Eisen(III)bis(acetylacetonat)

nach Variante a): 50 mg (0,15 mmol) **8a** mit 53 mg (0,15 mmol) Eisen(III)-acetylacetonat,

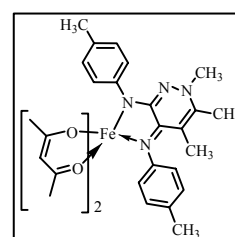
Summenformel: C₃₁H₃₇FeN₄O₄, 585.50 g/mol

Ausbeute: 25%, dunkelgrüner Feststoff

MS (DEI) m/z: 585 [M⁺], 488, 486 [M⁺-acac], 353, 331 [L], 316, 254, 239, 155, 120

EA: ber.: C, 63.66; H, 6.38; N, 9.58, gef.: C, 63.74; H, 6.34; N, 9.18

RKSA: fo3054



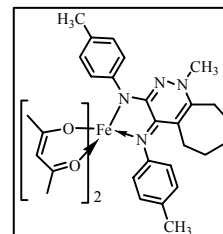
39b (1-Methyl-3-(4-tolylaminato)-4-(4-tolylimino)-4,5,6,7,8,9,-hexahydro-1H-cyclohepta[c]pyridazin)-Eisen(III)bis(acetylacetonat)

nach Variante a): 50 mg (0,134 mmol) **8j** mit 53 mg (0,150 mmol) Eisen(III)-acetylacetonat,

Summenformel: C₃₄H₄₁FeN₄O₄, 625.26 g/mol

Ausbeute: 60%, dunkelgrüner Feststoff

MS (DEI) m/z: 625 [M⁺], 526 [M⁺-acac], 371 [L], 353, 254, 239, 155, 105, 85, 43



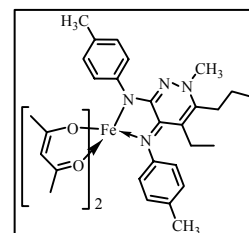
39c (1-Methyl-3-(4-tolylaminato)-4-(4-tolylimino)-5-ethyl-6-propyl-1,4-dihydropyridazin)Eisen(III)-bis(acetylacetonat)

nach Variante b): 56 mg (0,134 mmol) **8g** mit 53 mg (0,150 mmol) Eisen(III)-acetylacetonat,

Summenformel: C₃₄H₄₃FeN₄O₄, 627.57 g/mol

Ausbeute: 50%, dunkelgrüner Feststoff

MS (DEI) m/z: 627 [M⁺], 528, 387 [L], 374, 372, 359, 343, 269, 253, 239, 179, 141, 106, 100, 91, 85, 65, 43, 27



39d *(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Palladium(II)-allyl*

nach Variante c): 100 mg (0,3 mmol) **8a** mit 55 mg (0,15 mmol) Allylpalladium(II)-chlorid

Summenformel: $C_{24}H_{28}N_4Pd$, 478.92 g/mol

Ausbeute: 79%, gelber Feststoff

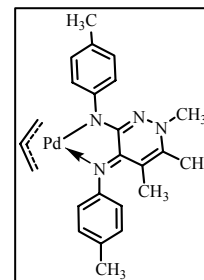
MS (DEI) m/z: 478 [M^+], 331 [L], 315, 239, 225, 214, 120, 105

1H -NMR (250MHz, THF- d_8): 7.10 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, CH_{Ar}); 7.04-6.72 (m, 6H, CH_{Ar}); 5.36-5.24 (m, 1H, CH_{Allyl}); 3.64 (s, 3H, CH_3N); 2.67-2.48 (m, 4H, $CH_{2(Allyl)}$); 3.59 (s, 6H, CH_3N); 2.27, 2.24 (2s, 6H, $CH_{3(Tol)}$); 2.16, 1.48 (2s, 6H, CH_3) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, THF- d_8): $\delta = 159.18, 154.13, 152.12, 149.57, 140.55, 130.57, 129.10, 127.89, 127.40, 126.02, 124.23, 123.63, 110.94, 107.17$ ($C_{imin}, C_{Ar}, CH_{Allyl}$); 57.93, 55.25 ($CH_{2(Allyl)}$); 44.48 (s, 6H, CH_3N); 20.03, 19.91 ($CH_{3(Tol)}$); 15.11, 14.61 ($CH_{3(Tol)}$) ppm

EA: ber.: C, 60.19; H, 5.89; N, 11.70, gef.: C, 59.58; H, 5.56; N, 11.55

RKSA: fo3272

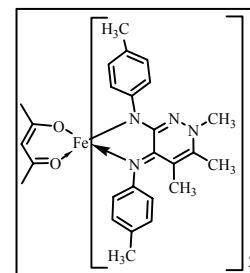
**40a** *Bis-(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Eisen(III)-acetylacetonat*

nach Variante a): 100 mg (0,3 mmol) **8a** mit 53 mg (0,15 mmol) Eisen(III)-acetylacetonat

Summenformel: $C_{47}H_{53}FeN_4O_2$, 817.82 g/mol

Ausbeute: 63%, dunkelgrüner Feststoff

MS (DEI) m/z: 818 [M^+], 718 [$M^+ - acac$], 585 [M^+], 486, 353, 331 [L], 316, 239, 155, 120, 43

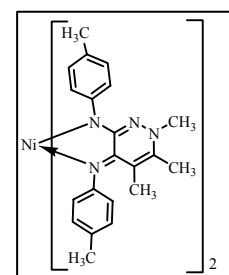
**40b** *Bis-(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Nickel(II)*

nach Variante a): 100 mg (0,3 mmol) **8a** mit 39 mg (0,15 mmol) Nickel(II)-acetylacetonat

Summenformel: $C_{42}H_{46}N_8Ni$, 721.56 g/mol

Ausbeute: 30%, dunkelbrauner Feststoff

MS (DEI) m/z: 720 [M^+], 493, 389, 375, 331 [L], 316, 225, 120, 91, 56

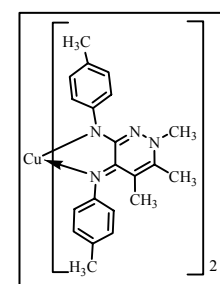
**40c** *Bis-(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylamino)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Kupfer(II)*

nach Variante a): 100 mg (0,3 mmol) **8a** mit 39 mg (0,15 mmol) Kupfer(II)-acetylacetonat

Summenformel: $C_{42}H_{46}CuN_8$, 725.41 g/mol

Ausbeute: 76%, dunkelrotbrauner Feststoff

MS (DEI) m/z: 725 [M^+], 395, 331 [L], 317, 226, 149, 120, 91



40d Bis-(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylaminato)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Zink(II)

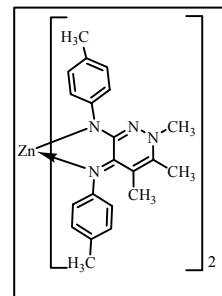
nach Variante a): 100 mg (0,3 mmol) **8a** mit 40 mg (0,15 mmol) Zink(II)-acetylacetonat

Summenformel: $C_{42}H_{46}N_8Zn$, 728.26 g/mol

Ausbeute: 48%, gelber Feststoff

MS (DEI) m/z: 726 $[M^+]$, 712, 331 [L], 316, 225, 137, 120, 105

RKSA: fo3124

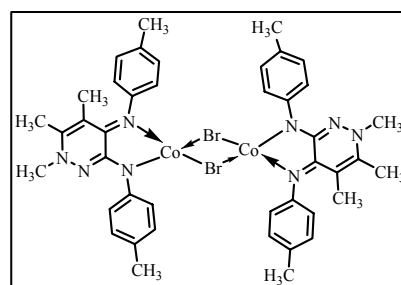
**41a Dichloro-bis-(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylaminato)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Cobalt(II)**

nach Variante c): 100 mg (0,3 mmol) **8a** — 110 mg (0,3 mmol) Cobalt-(II)-bromid-THF₂

Summenformel: $C_{42}H_{46}Br_2Co_2N_8$, 940.54 g/mol

Ausbeute: 60%, schwarzer Feststoff

MS (DEI) m/z: 537 $[M^+ - L^{79}Br^{80}Br]$, 469 $[\frac{1}{2}M^+^{80}Br]$, 331 [L], 315, 227, 214, 195, 159

**41b Dichloro-bis(1,5,6-Trimethyl-3-(4-tolylaminato)-4-(4-tolylimino)-1,4-dihydropyridazin)Eisen(II)**

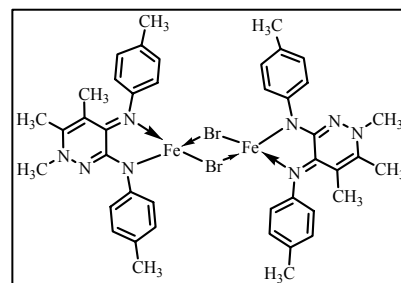
schwarzer Feststoff, Ausbeute: 61%

nach Variante c): 100 mg (0,3 mmol) **8a** — 110 mg (0,3 mmol) Eisen-(II)-bromid-THF₂

Summenformel: $C_{42}H_{46}Br_2Fe_2N_8$, 934.37 g/mol

Ausbeute: 37%, schwarzer Feststoff

MS (DEI) m/z: 547 $[M^+ - L^{79}Br^{80}Br]$, 468 $[\frac{1}{2}M^+^{80}Br]$, 331 [L], 316, 239, 225, 101, 86, 58



8.14 Synthesevorschrift zur Darstellung der 5,7-Dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentaceniumsälze

8.14.1 Photochemische Bestrahlung der Δ^2 -1,2-Diazetine **1**

Eine Lösung von 10mL Tetrachlorkohlenstoff und 2mmol des korrespondierenden Δ^2 -1,2-Diazetins (**1**) werden in einem Pyrex Reaktionsbehälter mit Teflonkappe verschlossen und für zwei Wochen mit natürlichem Sonnenlicht (polychromatisch) bestrahlt. Die Reaktionslösung wird mittels Vakuumdestillation bis zur Trockne eingengt, das erhaltene Rohprodukt wird in Methylenchlorid aufgenommen und an der Luft für ca. fünf Stunden

gerührt und wiederum zur Trockne eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 20:1:1) wird das getrocknete Produkt in 20mL DCM aufgenommen, mit 20mL einer gesättigten wässrigen Lösung von NH_4Cl versetzt und für 4h intensiv gerührt. Die Extraktion der organischen Phase und anschließende Zugabe von Heptan liefert **9** als rotbraunes Pulver in einer Gesamtausbeute von ca. 1%.

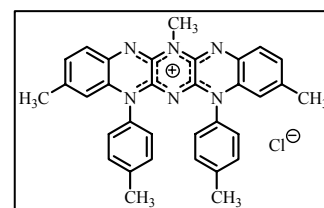
9a 5,7-Bis-(4-tolyl)-3,9,13-tris-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium-chlorid

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_6^+\text{Cl}^-$, 545,08 g/mol

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 257 [4.44], 284 [3.97], 292 [3.99], 336 [3.61], 350 [3.65], 481 [3.90], 514 [4.35], 553 [4.57] nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 571, 609, 670 nm

CV(CH_2Cl_2 , TBAPF₆, WE:Pt): E = -0.967, -0.410, 1.636 V



Die Protonierung einer CH_2Cl_2 -Lösung von **9a** mittels HCl /Isopropanol liefert **9H⁺**:

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex}): 258, 283, 292, 335, 349, 480, 510, 559 nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 574, 606 nm

Bei einem Anionentausch mittels überschüssigen NH_4PF_6 in Methylenchlorid/ H_2O 1:1, Extraktion der organischen Phase und anschließender Ausfällung mittels Heptan wird das Hexafluorophosphat von **9a** erhalten.

9a 5,7-Bis-(4-tolyl)-3,9,13-tris-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium hexafluorophosphat

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_6^+\text{PF}_6^-$, 654,59 g/mol, braune Kristalle

MS (DEI) m/z: 509 [M^+], 494, 417, 402, 304, 289, 255, 222, 214, 184, 171, 141, 107, 45

HRMS für $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_6^+$ ber.: 509,2448

gef.: 509,2461

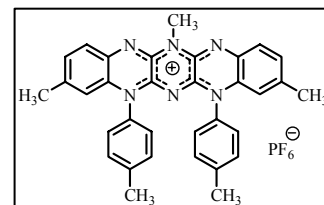
^1H -NMR (250MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.15 (d, 2H, J = 8.2 Hz, CH_{Ar}); 7.20 (dd, 2H, 3J = 8.2 Hz, 5J = 1.3 Hz, CH_{Ar}); 7.21 (d, 4H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}); 7.02 (d, 4H, J = 8.4 Hz, CH_{Ar}); 6.58 (s, 2H, CH_{Ar}); 3.82 (s, 3H, CH_3N); 2.46, 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{tolyl})$) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, CD_2Cl_2): δ = 145.90, 143.64, 140.84, 140.45, 136.64, 132.45, 130.75, 130.64, 128.11, 126.97, 117.88 (C_{Aryl} , C_{imin}); 29.51 ($\text{CH}_3\text{-N}$); 21.82, 21.44 ($\text{CH}_3(\text{tolyl})$) ppm

UV/VIS (CHCl_3 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 257 [4.70], 284 [4.29], 292 [4.33], 351 [4.00], 481 [4.24], 514 [4.69], 553 [4.92] nm.

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 568, 611, 672 nm; (ϕ = 0,92)

RKSA: fo2439



Darstellung analog zu Substanzbeispiel **9a** jedoch ohne Ausfällung der organischen Phase, sondern unter Entfernung des LM mittels Vakuumdestillation liefert **9h-k**.

9h 5,7-Bis-(4-*n*-butyl-phenyl)-3,9-bis-*n*-butyl-9-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium chlorid

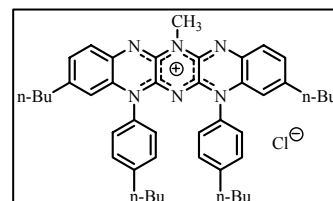
Summenformel: $C_{45}H_{53}N_6^+Cl^-$, 713,40 g/mol

MS (ESI) m/z : 678 [M^+], 633, 576

HRMS für $C_{45}H_{53}N_6^+$ ber.: 677,4332
 gef.: 677,4376.

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 257 [4.31], 282 [4.01], 293 [4.05], 332 [3.82], 482 [3.58], 516 [4.00], 556 [4.25] nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 572, 612 nm



9i 5,7-Bis-(4-*t*-butyl-phenyl)-3,9-bis(*t*-butyl)-9-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium chlorid

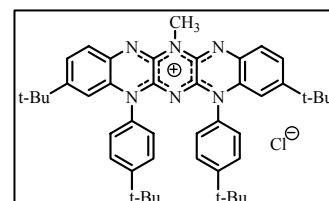
Summenformel: $C_{45}H_{53}N_6^+Cl^-$, 713,40 g/mol

MS (ESI) m/z : 678 [M^+], 620, 559

HRMS für $C_{45}H_{53}N_6^+$ ber.: 677,4332
 gef.: 677,4384.

UV/VIS (CH_2Cl_2): 256, 292, 481, 515, 554 nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 571, 609 nm



9j 5,7-Bis-(4-carboxyethyl-phenyl)-3,9-bis-carboxyethyl-9-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium chlorid

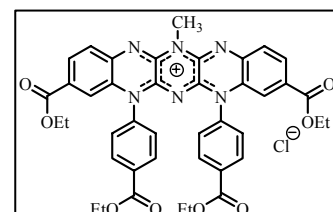
Summenformel: $C_{41}H_{37}N_6O_8^+Cl^-$, 777,22 g/mol

MS (ESI) m/z : 741 [M^+], 696

HRMS für $C_{41}H_{37}N_6O_8^+$ ber.: 741,2673
 gef.: 741,2649.

UV/VIS (CH_2Cl_2): 297, 470, 501, 539 nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 552, 594 nm

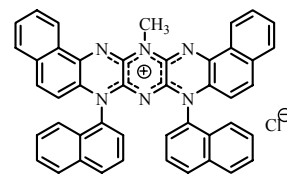


9k Bisbenzo-[a,n]-5,7-bis-(1-naphthyl)-9-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium chloridSummenformel: $C_{45}H_{29}N_6^+Cl^-$, 689,21 g/molMS (ESI) m/z: 653 [M^+]HRMS für $C_{45}H_{29}N_6^+$ ber.: 653,2454

gef.: 653,2454.

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 258 [4.48], 280 [4.37], 321 [4.09], 403 [3.68], 431

[3.48], 517 [3.76], 555 [4.24], 602 [4.54] nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 616, 663 nm**8.14.2 Mittels der Syntheseroute der Chinoxaline****1. Darstellung von 1-Phenylchinoxalin-2,3(1H,4H)-dion 47**

Die Kondensationsreaktion von 50mL Oxalsäurediethylester und 0.2mmol N-Phenylphenyldiamin **46** liefert nach 24h Erhitzen auf 160 °C, wobei kontinuierlich der sich bildende EtOH abdestilliert wird, eine Suspension. Diese Reaktionsmischung wird anschließend mittels Vakuumdestillation bis zur Trockne eingengt und der verbleibende Rückstand zweimalig aus Ethanol umkristallisiert, wobei das analysenreine Produkt **47** erhalten wird.

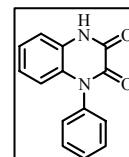
Summenformel: $C_{14}H_{10}N_2O_2$, 238,24 g/mol

Ausbeute: 80%, farblose Kristalle

MS (DEI) m/z: 238 [M^+], 210, 181, 168, 154, 139, 105, 90, 77, 66, 51

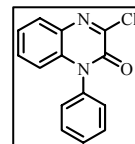
1H -NMR (250MHz, DMSO- d_6): δ = 12.11 (s, 1H, NH); 7.67-7.48 (m, 3H, CH_{Ar}); 7.42-7.33 (m, 2H, CH_{Ar}); 7.23 (dd, 1H, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.3 Hz, CH_{Ar}); 7.12 (dt, 1H, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH_{Ar}); 6.96 (dt, 1H, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, CH_{Ar}); 6.30 (dd, 1H, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.2 Hz, CH_{Ar}) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, DMSO- d_6): δ = 155.03, 154.19 (CO); 136.41, 130.06, 129.02, 128.56, 128.45, 125.58, 123.44, 122.79, 115.53, 115.42 (C_{Ar}) ppm

UV/VIS ($CHCl_3$, λ_{Ex} [lg ϵ]): 277 [3.50], 314 [3.93], 327 [3.82], 344 [3.43] nmUV/VIS ($CHCl_3$, λ_{Em}): 448 nm**2. Darstellung von 3-Chloro-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on 48**

Eine Suspension von 0.1mol des Chinoxalins **47** in 500mL Toluol wird mit 0.12mol Thionylchlorid, einer katalytischen Menge DMF (0.5mL) versetzt und bis zur beendeten Gasentwicklung (2-4h) auf 110°C erhitzt. Hierbei werden die sich bildenden Gase (SO_2/HCl)

abgeleitet und neutralisiert. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf die Hälfte des Volumens eingengt und mit weiteren 250mL Heptan versetzt, wobei das Produkt **48** nach erfolgter Kristallisation hieraus erhalten wird.



Summenformel: $C_{14}H_9ClN_2O$, 256,69 g/mol

Ausbeute: 80%, farblose Kristalle, Smp.: 197-198°C

MS (DEI) m/z: 256 [M^+], 228, 221, 209, 193, 166, 139, 115, 102, 90, 77, 51, 39

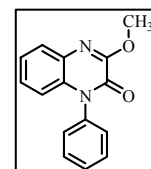
1H -NMR (250MHz, THF): δ = 7.76 (dd, 1H, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, CH_{Ar}); 7.67-7.48 (m, 3H, CH_{Ar}); 7.43-7.25 (m, 4H, CH_{Ar}); 6.65 (dd, 1H, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.5 Hz, CH_{Ar}) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, THF): δ = 148.73, 147.45 (CO, C_{imin}), 134.61, 133.09, 129.62, 128.24, 128.03, 127.29, 126.84, 126.47, 121.70, 113.54 (C_{Ar}) ppm

EA: ber.: C, 65.51; H, 3.53; N, 10.91, gef.: C, 65.44; H, 3.57; N, 10.88

3.1 Darstellung von 3-Methoxy-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on **50a**

Zu einer Lösung von 0.03mol 3-Chloro-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on **48** in 100mL THF/MeOH_{abs} (1:1) werden mittels eines Tropftrichters langsam 0.06mol des in 50mL absoluten MeOH gelösten NaOMe getropft. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden gerührt und anschließend sukzessive mit H₂O versetzt. Hierbei gehen zuerst die anorganischen Salze in Lösung, wobei das Produkt bei weiterer Zugabe von H₂O ausfällt. Nach Rekristallisation aus Chloroform/Heptan (1:2) oder Chloroform/EtOH (1:1) wird das analysenreine Produkt erhalten.



Summenformel: $C_{15}H_{12}N_2O_2$, 252.27 g/mol

Ausbeute: 85%, weiße Kristalle, Smp.: 212°C

MS m/z (DEI): 252 [M^+], 237, 223, 209, 195, 181, 167, 146, 131, 127, 91

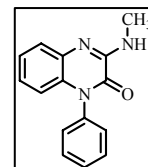
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.70 (dd, 1H, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.4 Hz, CH_{Ar}); 7.66-7.53 (m, 3H, CH_{Ar}); 7.35-7.24 (m, 3H, CH_{Ar}); 7.20 (dt, 1H, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, CH_{Ar}); 6.61 (dd, 1H, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, CH_{Ar}); 4.16 (s, 3H, CH_3O) ppm

^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.75, 150.87, 135.91, 132.81, 131.02, 130.26, 129.46, 128.34, 127.26, 126.69, 124.04, 115.47 (C_{imin} , C_{Ar}); 54.74 (CH_3O) ppm

3.2 Darstellung von 3-Methylamino-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on **51a**

Zu einer Suspension von 0.02mol 3-Chloro-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on **48** und 0.2mol N-Methylaminhydrochlorid in 100mL THF/MeOH_{abs} (1:1) werden mittels eines Tropftrichters langsam 0.04mol des in 50mL absoluten MeOH gelösten NaOMe getropft. Nach erfolgter Zugabe wird die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden gerührt und anschließend

sukzessive mit H₂O versetzt. Hierbei gehen zuerst die anorganischen Salze in Lösung, wobei das Produkt bei weiterer Zugabe von H₂O ausfällt. Nach Rekristallisation aus Chloroform/Heptan (1:2) oder Chloroform/EtOH (1:1) wird das analysenreine Produkt erhalten.



Summenformel: C₁₅H₁₃N₃O, 251,28 g/mol

Ausbeute: 80-90%, farblose Kristalle, Smp.: 233-235°C

MS (DEI) m/z: 251 [M⁺], 222, 195, 167, 146, 118, 104, 91, 77, 51, 39

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.66-7.50 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.35-7.17 (m, 3H, CH_{Ar}); 7.06-6.97 (m, 1H, CH_{Ar}); 6.55 (dd, 1H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, CH_{Ar}); 6.47 (d, 1H, ³J = 4 Hz, NH); 3.16 (d, 3H, ³J = 5.2 Hz, CH₃N) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 151.81, 149.99 (CO, C_{imin}); 136.09, 134.10, 130.48, 130.20, 129.34, 128.31, 125.80, 124.26, 123.52, 115.45 (C_{Ar}); 27.74 (CH₃) ppm

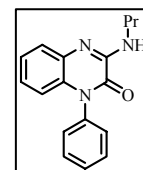
EA: ber.: C, 71.70; H, 5.21; N, 16.72, gef.: C, 71.72; H, 5.12; N, 16.76

UV/VIS (CHCl₃, λ_{Ex} [lg ε]): 318 [3.99], 332 [4.09], 348 [3.91] nm

UV/VIS (CHCl₃, λ_{Em}): 385 nm, (φ = 0,024)

3.3 Darstellung von 3-Propylamino-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on **51b**

Zu einer Lösung von 0.03mol 3-Chloro-1-phenylchinoxalin-2(1H)-on **48** in 100mL THF werden mittels eines Tropftrichters langsam 0.075mol des in 50mL THF gelösten Propylamins zudosiert und die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wird das LM mittels Vakuumdestillation entfernt, der Rückstand mehrere Male mit H₂O gewaschen und aus Chloroform/EtOH (1:1) rekristallisiert, wobei das analysenreine Produkt **51b** erhältlich ist.



Summenformel: C₁₇H₁₇N₃O, 279.34g/mol

Ausbeute: 80-90%, farblose Kristalle, Smp.: 153-154°C

MS (DEI) m/z: 279 [M⁺], 264, 250, 237, 223, 208, 195, 167, 139, 118, 90, 77, 65, 51, 27

¹H-NMR (250MHz, CDCl₃): δ = 7.68-7.50 (m, 4H, CH_{Ar}); 7.37-7.16 (m, 3H, CH_{Ar}); 7.07-6.96 (m, 1H, CH_{Ar}); 6.55 (dd, 1H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, CH_{Ar}); 6.48 (t, 1H, ³J = 5.2 Hz, NH); 3.56 (q, 2H, ³J = 6.6 Hz, CH₂); 1.74 (sept, 2H, ³J = 7.2 Hz, CH₂); 1.04 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, CH₃) ppm

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 151.81, 149.33 (CO, C_{imin}); 136.17, 134.18, 130.45, 130.17, 129.89, 129.31, 128.30, 125.78, 124.21, 123.39, 115.41 (C_{Ar}); 42.65 (CH₂N); 22.41 (CH₂); 11.57 (CH₃) ppm

EA: ber.: C, 73.10; H, 6.13; N, 15.04, gef.: C, 72.90; H, 6.20; N, 15.17

UV/VIS (CHCl₃, λ_{Ex} [lg ε]): 245 [4.14], 320 [4.12], 334 [4.21], 350 [4.04] nm

UV/VIS (CHCl₃, λ_{Em}): 387 nm

4. Darstellung der *N*-Alkylamino-verbrückten Bis-chinoxaline **52**

Zu einer mehrmals sekurierten und auf -78°C gekühlten Vorlage von 0.03mol der Chinoxalinderivate **51** und 0.036mol KH werden in einem Schlenkgefäß 100mL absolutes THF gegeben. Die sich bildende Suspension wird langsam auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Nachdem die H_2 -Entwicklung weitgehend beendet ist, wird die bräunlich- homogene Lösung mit 0.045mol des 3-Chloro-1-phenylchinoxalin-2(1*H*)-on **48** versetzt und auf 60°C erwärmt. Nach erfolgtem Umsatz von **51** ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}/\text{EE}$ 50:1), wird die Reaktion zuerst mit 20mL Isopropanol gequenscht und anschließend für 12h mit 50mL einer mit gesättigten wässrigen Na_2CO_3 - Lösung weiter gerührt. Anschließend wird sukzessive H_2O zugesetzt bis das Rohprodukt von **52** ausfällt. Nach zweimaliger Rekristallisation aus Chloroform/Heptan (1:1) oder Chloroform/EtOH (1:1) wird das analysenreine Produkt erhalten.

52a 3-(*N*-(1,2-dihydro-2-oxo-1-phenylchinoxalin-3-yl)-*N*-methylamino)-1-phenylchinoxalin-2(1*H*)-on

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$, 471,51 g/mol

Ausbeute: 80-90%, weis-gelbe Kristalle, Smp.: $287\text{--}289^{\circ}\text{C}$

MS (DEI) m/z : 471 [M^+], 443, 428, 351, 311, 262, 250, 222, 193, 166, 118, 90, 77, 51

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (dd, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, CH_{Ar}); 7.60-7.42 (m, 6H, CH_{Ar}); 7.31-7.09 (m, 8H, CH_{Ar}); 6.58 (dd, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz CH_{Ar}); 3.95 (s, 3H, CH_3N) ppm

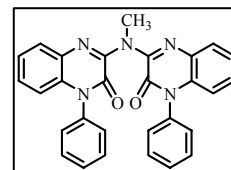
^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): $\delta = 153.58$, 152.31 (CO, CN), 136.33, 132.48, 132.40, 130.03, 129.21, 128.40, 127.76, 126.91, 123.93, 115.18 (C_{Ar}); 37.69 ($\text{CH}_3\text{-N}$) ppm

EA: ber.: C, 73.87; H, 4.49; N, 14.85, gef.: C, 73.67; H, 4.50; N, 14.82

UV/VIS (CHCl_3 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 380 [4.50], 398 [4.40] nm

UV/VIS (CHCl_3 , λ_{Em}): 499 nm; ($\phi = 0,01$)

RKSA: fo 3357



52b 3-(*N*-(1,2-dihydro-2-oxo-1-phenylchinoxalin-3-yl)-*N*-propylamino)-1-phenylchinoxalin-2(1*H*)-one

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2$, 499,56 g/mol

Ausbeute: 55%, weis-gelbe Kristalle, Smp.: $184\text{--}185^{\circ}\text{C}$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CHCl}_3$)

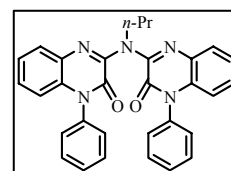
MS (DEI) m/z : 499 [M^+], 470, 309, 290, 277, 262, 250, 237, 185, 92, 77

^1H -NMR (250MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (dd, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, CH_{Ar}); 7.63-7.40 (m, 6H, CH_{Ar}); 7.33-7.07 (m, 8H, CH_{Ar}); 6.58 (d, 2H, $J = 7.7$ Hz CH_{Ar}); 4.85-4.00 (m, 2H, CH_2N); 2.33-1.73 (m, 2H, CH_2); 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3) ppm

^{13}C -NMR (63MHz, CDCl_3): $\delta = 153.69$, 151.78 (CO, CN), 136.41, 132.54, 132.40, 129.97, 129.14, 128.45, 127.82, 126.71, 123.80, 115.09 (C_{Ar}); 52.50 (CH_2N); 21.82 (CH_2); 11.68 (CH_3) ppm

EA für $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CHCl}_3$: ber.: C, 67.65; H, 4.60; N, 12.52, gef.: C, 67.17; H, 4.52; N, 12.21

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 230 [4.46], 380 [4.35], 398 [4.26] nm; UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 517 nm



5. Darstellung der Hexaaza-pentaceniums Salze **9**

Die Halogenierung von 1mmol des N-Alkylaminoverbrückten *Bis*-chinoxalins **52** mit 4mmol PCl_5 in 10mL Chloroform für 24h bei RT liefert nach Entfernen des LM *via* Kälteedestillation ein gelb-oranges Pulver. Dieses wird in 10mL absoluten THF suspendiert und solange gasförmiger trockener NH_3 eingeleitet, bis eine alkalische Sättigung des Reaktionsgemisches nach einstündiger Rührzeit zu erkennen ist. Im Anschluss wird das LM mittels einer weiteren Kälteedestillation entfernt und gegen 5mL DMF getauscht. Diese Suspension wird für 12-24h auf 160°C erhitzt (Al_2O_3 /Chloroform/Methanol 20:1). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 oder Al_2O_3 , CHCl_3 /MeOH/ NH_4Cl 20:1:1) wird das getrocknete Produkt in 20mL DCM aufgenommen, mit 20mL einer gesättigten wässrigen Lösung von NH_4Cl versetzt und für 4h intensiv gerührt. Die Extraktion der organischen Phase und anschließende Zugabe von Heptan liefert **9** als rotbraunes Pulver.

9b 5,7-Bis-(phenyl)-13-methyl-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacenium chlorid

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_6^+\text{Cl}^-$, 488.97 g/mol

Ausbeute: 10%, braunes Pulver, $>250^\circ\text{C}$

MS (DEI) m/z: 453 [M^+], 438, 375, 360, 227, 218, 91, 77, 50, 28

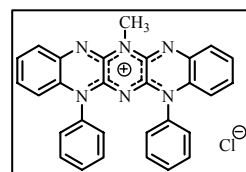
HRMS für $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_6^+$ ber.: 453,1827

gef.: 453,1810

^1H -NMR (250MHz, CH_2Cl_2): δ = 7.79 (dd, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, CH_{Ar}); 7.56-7.19 (m, 14H, CH_{Ar}); 6.78 (dd, 2H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, CH_{Ar}); 3.91 (s, 3H, CH_3) ppm

UV/VIS (CHCl_3 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 257 [4.60], 280 [4.24], 288 [4.27], 344 [3.90], 464 [4.19], 493 [4.59], 528 [4.78] nm

UV/VIS (CHCl_3 , λ_{Em}): 546, 584, 635 nm; ($\phi = 0,95$)



8.15 Synthesevorschrift zur Darstellung von Tetrachloropyrazin **54**

Alle nachfolgend entstehenden und ausgeleiteten Gase werden nachdem diese zwei Sicherheitsflaschen passiert haben in eisgekühlter Natronlauge neutralisiert. In einem Rundkolben werden 0.1mol des Piperazin-2,5-dion's (**53**) und 0.7mol PCl_5 in 250mL POCl_3 suspendiert und auf 60°C erwärmt, wobei eine heftige Reaktion in Folge der einsetzenden Halogenierung der Carbonylgruppe mittels PCl_5 zu verzeichnen ist. Im Anschluss wird das LM destillativ über eine 30cm-Vigreux-Kolonnen entfernt, auf 180 - 200°C erhitzt und aus der sich bildenden Schmelze über einen Zeitraum von ca. 48h alle flüssigen Beiprodukte über einer Kolonne abgetrennt. Bei beginnender Sublimation der Produkte wird die Reaktion

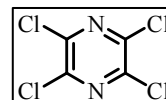
abgebrochen, der Rückstand in *n*-Heptan aufgenommen und mittels eines Tropftrichters langsam in eine eisgekühlte H₂O-Vorlage (1L-Zweihalskolben) gegeben. Hierbei ist eine heftige Hydrolysereaktion unter HCl-Entwicklung zu verzeichnen. Nach Extraktion der organischen Phase, und einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (SiO₂/*n*-Heptan), wird das Tetrachloropyrazin **54** nach Rekristallisation aus *n*-Heptan bei -25°C in Form weiser prismischer Kristalle erhalten.

Summenformel: C₄Cl₄N₂, 217.87 g/mol

Ausbeute: 30-40%, farblose Kristalle, Smp.: ca. 100°C sub.

MS m/z: 218 [M⁺], 183, 157, 120, 93, 85, 35.

¹³C-NMR (63MHz, CDCl₃): δ = 143.98 ppm



8.16 Synthesevorschrift zur Darstellung von Hexachloro-2,5-dihydropyrazin **55**

Alle nachfolgend entstehenden und ausgeleiteten Gase werden nachdem diese zwei Sicherheitsflaschen passiert haben in eisgekühlter Natronlauge neutralisiert, welche nach beendeter Reaktion wiederum mit Na₂S₂O₃ versetzt wird um das gebildete NaOCl zu reduzieren. In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer werden 0.1mol des Piperazin-2,5-dion's (**53**) und 0.3mol PCl₅ in 250mL POCl₃ suspendiert und auf 35-40°C erwärmt. Anschließend wird in die Suspension solange Chlorgas eingeleitet, bis dieses nicht mehr durch die heftig einsetzende Reaktion verbraucht wird. Das Reaktionsgemisch wird nun langsam auf 60°C erwärmt, wobei ein zweites Mal eine heftige Reaktion in Folge der einsetzenden Halogenierung der Carbonylgruppe mittels PCl₅ zu verzeichnen ist. Im Anschluss wird ein weiteres Mal bis zur Sättigung der Reaktionslösung Chlorgas eingeleitet und für 2h bis zur Siedetemperatur des POCl₃ erhitzt. Nach dem Entfernen des LM mittels Vakuumdestillation wird der verbleibende Rückstand flashchromatographisch (SiO₂/*n*-Heptan) aufgearbeitet, wobei die Rekristallisation aus *n*-Heptan bei -25°C **55** in Form weiser prismischer Kristalle liefert.

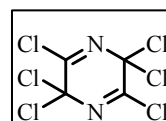
Summenformel: C₄Cl₆N₂, 288.77 g/mol

Ausbeute: 40-50%, farblose Kristalle, Smp.: ca.100°C sub.

MS (DEI) m/z: 288 [M⁺], 253, 218, 157, 131, 94

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 156.83, 85.2 ppm

RSKA: fo3207



8.17 Synthesevorschrift zur Darstellung von 2,3-Dichloro-5,10-dihydro-5-phenylpyrazino[2,3-b]chinoxalin **56**

Die Kondensationsreaktion von 3mmol Tetrachloropyrazin **55** mit 7.5mmol N-Phenylphenylen-diamin **46** in 5mL Kollidin bei 120-130°C für 24-48h, liefert nach dem Ausfällen der Reaktionsmischung mit DCM/EtOH 1:1 ein gelb-grünes Pulver. Dieses wird anschließend noch einmal in DCM/EtOH 1:1 suspendiert und abfiltriert, wodurch **56** als amorphes Pulver erhalten wird. Anmerkung: Das Chinoxalinderivat **56** neigt in Lösung unter Lichteinwirkung zur Zersetzung.

Summenformel: C₁₆H₁₀Cl₂N₄, 329.18 g/mol

Ausbeute: 50-60%, gelbes bis gelbgrünes Pulver

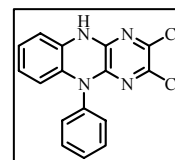
MS (DEI) m/z: 328 [M⁺], 293, 250, 230, 163, 128, 102, 77

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ = 9.83 (s, 1H, NH); 7.64-7.54 (m, 2H, CH_{Ar}); 7.50-7.43 (m, 1H, CH_{Ar}); 7.40-7.30 (m, 2H, CH_{Ar}); 6.64-6.54 (m, 1H, CH_{Ar}); 6.50-6.38 (m, 2H, CH_{Ar}); 5.57 (d, 2H, J = 8.0 Hz, CH_{Ar}) ppm

¹³C-NMR (100MHz, DMSO-d₆): δ = 144.63, 144.24, 137.02, 133.76, 131.36, 131.21, 131.08, 130.02, 129.58, 129.12, 123.74, 122.68 (C_{Ar}, C_{imin}) ppm

UV/VIS (CHCl₃, λ_{EX}): λ = 246, 349, 391, 408, 425 nm

RKSA: fo3155



8.18 Synthesevorschrift zur Darstellung von 5,7-Bis-(phenyl)-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacen **44** und 5,12-Bis-(phenyl)-5,12-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacen **45**

Variante a)

Die Kondensationsreaktion von 3mmol Tetrachloropyrazin **54** mit 7.5mmol N-Phenylphenyldiamin **46** in 5mL Kollidin bei 160-170°C für 5 Tage liefert nach dem Ausfällen der Reaktionsmischung mittels wässrigem EtOH ein schwarzes Pulver. Dieses wird anschließend dreimalig in 100mL Chloroform/MeOH 5:1 suspendiert und abfiltriert, wodurch **44** als amorphes braunes bis kupferfarbenes Pulver erhalten wird. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (SiO₂/CHCl₃/MeOH 20:1) wird das Mesoion **45** nach Rekristallisation aus CHCl₃/MeOH 5:1 in Form dunkelgrüner Kristalle mit metallischen Glanz erhalten.

Variante b)

Die Kondensationsreaktion von 2mmol 2,3-Dichloro-5,10-dihydro-5-phenylpyrazino[2,3-b]chinoxalin **56** mit 2.2mmol N-Phenylphenylendiamin **46** in 5mL Kollidin bei 160-170°C für 5d, liefert das Rohprodukt, welches analog zu Weg 1 aufgearbeitet wird.

Variante c)

Das Tetrachloropyrazin **54** (3mmol) wird mit 7.5mmol N-Phenylphenylendiamin **46** unter Zusatz von 15mmol Na₂CO₃ als Hilfsbase in 2mL Mesitylen bei 170°C für 48h in einem geschlossenen Gefäß erhitzt. Nach Entfernen des LM im Vakuum, wird die Reaktionsmischung analog Weg 1 aufgearbeitet.

44 5,7-(Bisphenyl)-5,7-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-Hexaaza-pentacen

Summenformel: C₂₈H₁₈N₆, 438.48 g/mol

Ausbeute: 5-10%, dunkelgrüne Kristalle, metallischen Glanzes

MS (DEI) m/z: 438 [M⁺], 361, 219, 192, 166, 102, 90, 77, 51, 28

MS (ESI) m/z: 439 [M⁺]

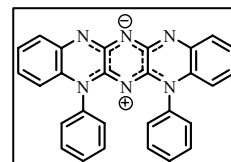
HRMS für C₂₉H₂₁N₆⁺ ber.: 439,1671

gef.: 439,1685

¹H-NMR (250MHz, DMSO-d₆): δ = 7.36-7.11 (m, 14H, CH_{Ar}); 6.95-6.87 (m, 2H, CH_{Ar}); 6.35-6.29 (m, 2H, CH_{Ar}) ppm

CV(CH₂Cl₂, TBAPF₆, WE:Pt): E = -1.367, -0.908, -0.674, 1.060, 1.450, 1.758, 1.929 V

RKSA: fo3349



UV/VIS (CH₂Cl₂, λ_{Ex} [lg ε]): 267 [4.56], 361 [4.19], 373 [4.25], 408 [3.86], 565 [4.25], 610 [4.54] nm

UV/VIS (CHCl₃, λ_{Ex}): 265, 360, 374, 408, 526, 566, 612 nm

UV/VIS (EE, λ_{Ex}): 266, 357, 371, 408, 570, 612 nm

UV/VIS (EtOH, λ_{Ex}): 263, 355, 370, 552, 595 nm

UV/VIS (Toluol, λ_{Ex}): 375, 578, 627 nm

UV/VIS (CH₂Cl₂, λ_{Em}): 642 nm

UV/VIS (CHCl₃, λ_{Em}): 644 nm; (φ = 0.75)

UV/VIS (EE, λ_{Em}): 645 nm; (φ = 0.70)

UV/VIS (EtOH, λ_{Em}): 630 nm (φ = 0.75)

UV/VIS (Toluol, λ_{Em}): 627 nm (φ = 0.75)

Die Protonierung einer CH₂Cl₂-Lösung von **44** mittels HCl/Isopropanol liefert **44H⁺**:

UV/VIS (CH₂Cl₂, λ_{Ex}): 232, 253, 283, 493, 531, 575 nm

UV/VIS (CH₂Cl₂, λ_{Em}): 599, 636 nm

In eine mit Argon entgaste wässrige THF-Lösung von **44** wird $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugesetzt, wodurch die gelbe Leucoform **44L** gebildet wird:

UV/VIS (THF, λ_{Ex}): 465 nm

UV/VIS (THF, λ_{Em}): 548 nm

45 *5,12-Bis-(phenyl)-5,12-dihydro-[5,6,7,12,13,14]-hexaaza-pentacen*

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_6$, 438.48 g/mol

Ausbeute: 5-10%, braunes – kupferfarbenes Pulver

MS (DEI) m/z: 438 [M^+], 361, 219, 192, 166, 102, 90, 77, 51, 28

MS (ESI) m/z: 899 [$2\text{M}/\text{Na}^+$], 461 [M/Na^+], 439 [M^+]

HRMS für $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_6^+$ ber.: 439,1671

gef.: 439,1685

CV(CH_2Cl_2 , TBAPF₆, WE:Pt): E = -1.631, -1.108, -0.791, -0.215, 0.791, 1.318, 1.738 V

RKSA: fo 3350

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex} [lg ϵ]): 260 [4.63], 335 [3.37], 399 [3.41], 423 [3.86], 449 [4.33], 479 [4.68], 513 [4.72], 586 [3.02], 635 [3.08] nm.

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 520, 559, 605 nm

Die Protonierung einer CH_2Cl_2 -Lösung von **45** mittels Eisessig liefert:

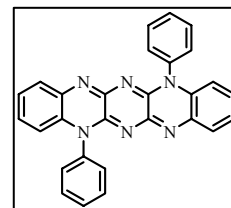
UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex}): 267, 340, 429, 455, 485, 520, 550, 591, 640 nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 528, 566, 610 nm

Die Protonierung einer CH_2Cl_2 -Lösung von **9a₂** mittels HCl/Isopropanol liefert **45H⁺**:

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Ex}): 254, 284, 291, 460, 491, 528, 571, 639 nm

UV/VIS (CH_2Cl_2 , λ_{Em}): 588, 634 nm



9. Literaturverzeichnis

- [1] a) H. J. Roth, H. Fenner **1994**. Pharmaceuticals. Pharmaceutical Chemistry III: Structure, Bioreactivity, and Activity-Related Properties, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 2. Auflage; b) A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, T. Y. Zhang, L. D. Hattfield, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, *1B*, *1.19*, 591-622, c) A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, J. T. Jastrzebski, G. Kotten, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, *Vol. 1B*, *1.20*, 623-658
- [2] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Eds.; C. R. Saha-Möller, W. Adam, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, *1B*, *1.33*, 1041-1082
- [3] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, B. B. Lohray, V. Bhushan, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, *1B*, *1.30*, 911-968
- [4] a) H. Staudinger 1912. Die Ketene; b) H. Staudinger, T. Reber, *Helvetica Chimica Acta* **1921**, *4*, 3-23
- [5] a) P. Singh, D. G. B. Boocock, E. F. Ullman, *Tetrahedron Letters* **1971**, *42*, 3935-8; b) F. D. Greene, K. E. Gilbert, *Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40*, *10*, 1409-15
- [6] a) D. Pufky, R. Beckert, M. Döring, O. Walter, *Heterocycles* **2002**, *57*, *7*, 1257-1264; b) D. Pufky, *Diplomarbeit FSU Jena* **2002**
- [7] a) R. Beckert, R. Mayer, *Journal für Praktische Chemie (Leipzig)* **1982**, *324*, *2*, 227-36; b) R. Beckert, M. Gruner, *Journal für Praktische Chemie (Leipzig)* **1990**, *332*, *1*, 65-82; c) J. Brandenburg, C. Käßplinger, R. Beckert, *Synthesis* **1996**, *11*, 1302-1304; d) J. Brandenburg, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1996**, *338*, *5*, 430-435; e) R. Beckert, M. Gruner, *Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences* **1997**, *52*, *10*, 1245-1250; f) T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, H. Görls, *Tetrahedron* **1997**, *53*, *15*, 5455-5462; g) C. Käßplinger, R. Beckert, W. Imhof, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1998**, *340*, *4*, 323-333; h) G. Bührdel, R. Beckert, D. Raabe, H. Görls, *Journal of Sulfur Chemistry* **2006**, *27*, *5*, 401-407; i) C. Kühn, R. Beckert, M. Friedrich, H. Görls, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2006**, *43*, *6*, 1569-1574; j) T. Welzel, R. Beckert, R. Fischer, S. Rau, D. Walther, H. Görls, *Tetrahedron* **2006**, *62*, *4*, 731-736; k) C. Petzold, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *ARKIVOC (Gainesville, FL, United States)* **2007**, *3*, 68-76
- [8] a) E. C. Taylor, R. J. Clemens, H. M. L. Davies, N. F. Haley, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, *25*, 7659-60; b) E. C. Taylor, H. M. L. Davies, R. J. Clemens,

- H. Yanagisawa, N. F. Haley, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 25, 7660-1; c) E. C. Taylor, N. F. Haley, R. J. Clemens, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 26, 7743-52
- [9] a) R. Beckert, J. Fleischhauer, A. Darsen, J. Weston, S. Schenk, A. Batista, E. Anders, H. Görls, M. Döring, D. Pufky, O. Walter, *Heterocycles* **2005**, *65*, 6, 1311-1320; b) J. Fleischhauer, **2005**, Diplomarbeit FSU Jena
- [10] a) K. Schwarz, C. M. Foltz, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 3292-3; b) K. Schwarz, *Federation Proceedings* **1961**, *20*, 666-73; c) F. Ursini, A. Bindoli, *Chemistry and Physics of Lipids* **1987**, *44*, 2-4, 255-76; d) Stadtman T, *Annu Rev Biochem* **1996**, *65*, 83-100; e) Stadtman T, *J Biol Chem* **1991**, *266*, 25, 16257-60; f) Stadtman T, *Annu Rev Biochem* **1990**, *59*, 111-27; g) Bock A; Forchhammer K; Heider J; Leinfelder W; Sawers G; Veprek B; Zinoni, *Mol Microbiol* **1991**, *5*, 3, 515-20; h) Forchhammer K; Bock, *Naturwissenschaften* **1991**, *78*, 11, 497-504
- [11] a) J. J. Kirsi, P. A. McKernan, N. J. I. Burns, J. A. North, B. K. Murray, R. K. Robins, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1984**, *26*, 4, 466-75; b) R. K. Robins, G. R. Revankar, P. A. McKernan, B. K. Murray, J. J. Kirsi, J. A. North, *Advances in Enzyme Regulation* **1985**, *24*, 29-43; c) W. J. Hennen, B. C. Hinshaw, T. A. Riley, S. G. Wood, R. K. Robins, *Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50*, 10, 1741-6; d) J. W. Huggins, R. K. Robins, P. G. Canonico, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1984**, *26*, 4, 476-80
- [12] a) J. Mlochowski, K. Kloc, R. Lisiak, P. Potaczek, H. Wojtowicz, *ARKIVOC (Gainesville, FL, United States)* **2007**, *6*, 14-46; b) D. R. Garud, M. Koketsu, H. Ishihara, *Molecules* **2007**, *12*, 3, 504-535
- [13] G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn, V. Dev, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1, 173-8
- [14] a) D. J. Hogenkamp, F. D. Greene, *Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 20, 5393-9; b) G. W. Breton, J. E. Nickerson, A. M. Greene, L. H. Oliver, *Organic Letters* **2007**, *9*, 16, 3005-3008
- [15] J. Fleischhauer, R. Beckert, W. Günther, S. Kluge, S. Zahn, J. Weston, D. Berg, H. Görls, *Synthesis* **2007**, *18*, 2839-2848
- [16] a) O. J. Nicaise, D. M. Mans, A. D. Morrow, E. V. Hefti, E. M. Palkovacs, R. K. Singh, M. A. Zukowska, M. D. Morin, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 34, 6433-6443; b) Dissertation C. Petzold, FSU Jena, **2007**
- [17] J. Weston, **2007**, unveröffentlichte Ergebnisse mit Arbeitsgruppe Weston
- [18] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, A. J. Boulton, R. K. Smalley, *Comprehensive*

- heterocyclic chemistry II* **1996**, Vol. 6, 6.17, 737-783
- [19] J. Schroder, A. Henke, H. Wenzel, H. Brandstetter, H. G. Stammeler, A. Stammeler, W. D. Pfeiffer, Tschesche, *J Med Chem*, **2001**, 44, 20, 3231-43
- [20] W. J. Franklin, R. L. Werner, *Tetrahedron Letters* **1965**, 34, 3003-8
- [21] a) D. H. R. Barton, S. I. Parekh, M. Tajbakhsh, E. A. Theodorakis, C. L. Tse, *Tetrahedron* **1994**, 50, 3, 639-54; b) P. K. Atanassov, A. Linden, H. Heimgartner, *Helvetica Chimica Acta* **2004**, 87, 7, 1873-1887; c) P. K. Atanassov, A. Linden, H. Heimgartner, *Helvetica Chimica Acta* **2004**, 87, 6, 1452-1466
- [22] M. Koketsu, Y. Yamamura, H. Ishihara, *Synthesis* **2006**, 16, 2738-2742
- [23] a) I. M. Abbas, S. M. Riyadh, M. A. Abdallah, S. M. Gomha, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2006**, 43, 4, 935-942; b) W. Pfeiffer, *Science of Synthesis* **2002**, 11, 941-989.
- [24] a) E. Bulka, W. D. Pfeiffer, *Zeitschrift für Chemie* **1975**, 15, 12, 482; b) W. D. Pfeiffer, E. Dilk, E. Bulka, *Zeitschrift für Chemie* **1977**, 17, 6, 218-20; c) W. D. Pfeiffer, E. Dilk, E. Bulka, *Zeitschrift für Chemie* **1977**, 17, 5, 173-4; d) E. Bulka, W. D. Pfeiffer, C. Trölsch, E. Dilk, H. Gärtner, D. Daniel, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1978**, 43, 5, 1227-40; e) W. Pfeiffer, E. Dilk, H. Rossberg, P. Langer, *Synlett* **2003**, 15, 2392-2394; f) A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, A. J. Boulton, M. Sainsbury, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, Vol. 6, 6.24, 987-1018
- [25] R. C. Weast, Editor 1984. CRC Handbook of Chemistry and Physics 64th Ed.
- [26] a) R. J. S. Beer, D. McMonagle, M. S. S. Siddiqui, A. Hordvik, K. Jynge, *Tetrahedron* **1979**, 35, 9, 1199-203; b) B. Fabius, C. Cohen-Addad, F. K. Larsen, M. S. Lehmann, P. Becker, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 15, 5728-32; c) D. H. R. Barton, M. B. Hall, Z. Lin, S. I. Parekh, J. Reibenspies, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 12, 5056-9
- [27] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, H. Köppel, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2007**, 46, 6, 2249-2260
- [28] N. Inamoto, I. Ojima, *Journal of the Chemical Society [Section] D: Chemical Communications* **1970**, 23, 1629
- [29] a) H. Graubaus, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1993**, 335, 3, 1-11; b) M. Reggelin, *Topics in Current Chemistry* **2007**, 275, *Sulfur-Mediated Rearrangements II*, 1-65
- [30] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, 5, 5, 741-758
- [31] H. Mauser, **1974**, Formale Kinetik, Bertelsmann Universitätsverlag, Band 1

- [32] a) 74 R. Beckert, M. Gruner, I. Seidel, R. J. Kuban, *Monatshefte für Chemie* **1989**, *120*, 12, 1125-37; b) R. Beckert, M. Gruner, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **1992**, *334*, 7, 611-18; c) C. Käßlinger, R. Beckert, A. Darsen, W. Günther, *Sulfur Letters* **2001**, *24*, 6, 281-289; d) H. Singh, P. Singh, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry (1972-1999)* **1980**, *4*, 1013-18; e) K. Schweiger, G. Zigeuner, *Monatshefte für Chemie* **1978**, *109*, 3, 543-50; f) K. Schweiger, *Monatshefte für Chemie* **1983**, *114*, 5, 581-92; g) G. Zigeuner, T. Strallhofer, F. Wede, W. B. Lintschinger, *Monatshefte für Chemie* **1975**, *106*, 6, 1469-77
- [33] a) 81 W. D. Pfeiffer, J. Buhrow, E. Bulka, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* **1988**, *37*, 1, 38-41; b) H. Beyer, E. Bulka, *Zeitschrift für Chemie* **1962**, *2*, 321-8; c) T. Jira, W. D. Pfeiffer, K. Lachmann, U. Epperlein, *Pharmazie* **1994**, *49*, 6, 401-6
- [34] a) W. D. Pfeiffer, E. Bulka, R. Miethchen, *Zeitschrift für Chemie* **1987**, *27*, 8, 296-7; b) E. Bulka, W. D. Pfeiffer, *Journal für Praktische Chemie (Leipzig)* **1976**, *318*, 6, 971-82; c) W. D. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* **1977**, *7*, 485-6; d) W. D. Pfeiffer, E. Dilk, E. Bulka, *Synthesis* **1977**, *3*, 196-8; e) W. D. Pfeiffer, K. Geisler, H. Rossberg, E. Bulka, *Zeitschrift für Chemie* **1982**, *22*, 4, 137-8
- [35] a) A. O. Abdelhamid, H. M. Hassaneen, I. M. Abbas, A. S. Shawali, *Tetrahedron* **1982**, *38*, *10*, 1527-30; b) M. A. Abdallah, M. A. N. Mosselhi, I. M. Abbas, A. A. Fahmi, A. S. Shawali, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1995**, *9*, 370-1
- [36] a) O. V. Firsova, T. S. Dolgushina, B. A. Polukeev, V. E. Zavodnik, A. I. Stash, V. K. Bel'skii, V. A. Galishev, *Russian Journal of Organic Chemistry (Translation of Zhurnal Organicheskoi Khimii)* **2004**, *40*, 8, 1175-1180; b) O. V. Firsova, T. S. Dolgushina, V. A. Polukeev, E. M. Ioannisyann, V. E. Zavodnik, A. I. Stash, V. K. Bel'skii, V. A. Galishev, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2005**, *41*, 5, 762-768
- [37] a) A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, R. C. Storr, G. I. Kornis, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, *Vol. 4*, *4.10*, 379-408; b) A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, R. C. Storr, D. H. Reid, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, *Vol. 4*, *4.21*, 743-770; c) H. M. Hassaneen, A. Shetta, A. S. Shawali, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1185-7; d) A. O. Abdelhamid, S. M. Abdelgawad, S. F. El-Sharnoby, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 2699-2709; e) A. T. S. Omer, N. M. Rateb, A. O. Abdelhamid, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2003**, *178*, 2363-2371; f) S. M. Abdel-Gawad, M. S. Elgendy, A. O. Abdelhamid, *J. Sulfur Chem.* **2005**, *26*, 21-31; g) N. Rateb, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 2361-2372

- [38] U. Petersen, H. Heitzer, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1973**, 5-6, 944-60
- [39] a) H. G. Mautner, W. D. Kumler, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 97-101; b) P. F. De Athayde-Filho, A. M. Simas, S. M. Cruz Goncalves, J. Miller, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2000**, 161, 115-121
- [40] Mahran Asma M; Hassan Nasser, *Arch Pharm Res* **2006**, 29, 1, 46-9
- [41] a) E. C. Taylor, H. M. L. Davies, W. T. Lavell, N. D. Jones, *Journal of Organic Chemistry* **1984**, 49, 12, 2204-8; b) V. I. Minkin, I. E. Mikhailov 1991. Rearrangements in amidines and related compounds
- [42] D. D. McIntyre, D. Mackay, L. L. Wong, *Canadian Journal of Chemistry* **1980**, 58, 13, 1316-23
- [43] A. J. Elliott, M. S. Gibson, *Journal of Organic Chemistry* **1980**, 45, 18, 3677-81
- [44] a) H. S. Kim, E. A. Kim, G. Jeong, Y. T. Park, Y. S. Hong, Y. Okamoto, Y. Kurasawa, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1998**, 35, 2, 445-450; b) H. S. Kim, T. E. Kim, S. U. Lee, D. I. Kim, S. W. Han, Y. Okamoto, T. Mitomi, Y. Kurasawa, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1998**, 35, 6, 1515-1520
- [45] H. J. Flammersheim, **2007**, unveröffentlichte Ergebnisse
- [46] a) W. Imhof, A. Göbel, R. Beckert, T. Billert, H. Görls, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 590, 1, 104-114; b) W. Imhof, A. Göbel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 197, 1-2, 15-26; c) W. Imhof, E. Anders, A. Göbel, H. Görls, *Chemistry--A European Journal* **2003**, 9, 5, 1166-1181; d) W. Imhof, E. Anders, *Chemistry--A European Journal* **2004**, 10, 22, 5717-5729
- [47] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. Scriven, A. J. Boulton, W. J. Coates, *Comprehensive heterocyclic chemistry II* **1996**, Vol. 6, 6.01, 1-91
- [48] J. Nakayama, T. Konishi, A. Ishii, M. Hoshino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1989**, 62, 8, 2608-12
- [49] a) J. C. Gonzalez-gomez, E. Uriarte, *Synlett* **2003**, 14, 2225-2227; b) G. Özer, N. Saracoglu, M. Balci, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7009; c) D. R. Soenen, J. M. Zimplmann, D. L. Boger, *J. Org. Chem.* **2002**, 68, 3593
- [50] R. L. Zey, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1988**, 25, 3, 847-9
- [51] M. F. El-Zohry, M. I. Younes, S. A. Metwally, *Synthesis* **1984**, 11, 972-4
- [52] M. Yamashita, K. Matsumiya, H. Morimoto, R. Suemitsu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1989**, 62, 5, 1668-70
- [53] K. Schubert **2007**. Reactions of transition metal complexes with b-Hydroxydithiocarboxylic acids and their esters

- [54] a) A. de Meijere, F. Diederich, Eds **2004**. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Second, Completely Revised and Enlarged Edition: Volume 1, Wiley- VCH; b) A. de Meijere, F. Diederich, Eds **2004**. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Second Completely Revised and Enlarged Edition; Volume 2, Wiley- VCH
- [55] a) H. Hoshina, K. Kubo, A. Morita, T. Sakurai, *Tetrahedron* **2000**, *56*, *19*, 2941-2951; b) K. Maekawa, A. Shinozuka, M. Naito, T. Igarashi, T. Sakurai, *Tetrahedron* **2004**, *60*, *45*, 10293-10304; c) K. Maekawa, T. Sasaki, K. Kubo, T. Igarashi, T. Sakurai, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, *18*, 3663-3667
- [56] U. W. Grummt, **2007**, unveröffentlichte Ergebnisse
- [57] a) M. Tadokoro, S. Yasuzuka, M. Nakamura, T. Shinoda, T. Tatenuma, M. Mitsumi, Y. Ozawa, S. Toriumi, T. Tatenuma, M. Mitsumi, Y. Ozawa, K. Toriumi, H. Yoshino, D. Shiomi, Sa, *Angewandte Chemie, International Edition* **2006**, *45*, *31*, 5144-5147; b) M. Winkler, K. N. Houk, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, *6*, 1805-1815; c) R. Schmidt, M. M. Ling, J. H. Oh, M. Winkler, M. Könnemann, Z. Bao, F. Würthner, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2007**, *19*, *21*, 3692-3695
- [58] a) P. Langer, A. Bodtke, N. N. R. Saleh, H. Görls, P. R. Schreiner, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44*, *33*, 5255-5259; b) F. Wudl, P. A. Koutentis, A. Weitz, B. Ma, T. Strassner, K. N. Houk, S. I. Khan, *Pure and Applied Chemistry* **1999**, *71*, *2*, 295-302
- [59] a) F. Stöckner, C. Käpplinger, R. Beckert, H. Görls, *Synlett* **2005**, *4*, 643-645; b) F. Stöckner, R. Beckert, D. Gleich, E. Birckner, W. Günther, H. Görls, G. Vaughan, *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, *8*, 1237-1243; c) R. Beckert, F. Stöckner 2008. Procedures for the preparation of new polyaza polyacenes; DE102006031752
- [60] a) F. Graser 1986. 6,13-Diarylfluorubine dyes; DE3504143; b) S. Noguchi, *Nippon Kagaku Zasshi* **1959**, *80*, 945-7; c) F. W. Bergstrom, R. A. J. Ogg, *Journal of the American Chemical Society* **1931**, *53*, 245-51; d) J. V. Malanker, R. Paul, G. S. Shankarling, *Paintindia* **1996**, *46*, *10*, 45-51; e) J. L. Switzer, R. A. Ward, R. A. Ward, J. L. Switzer, R. C. Switzer 1950. Heterocyclic fluorescent coloring materials; US2495202; f) C. Radulescu, A. Hossu, *Revista de Chimie (Bucharest, Romania)* **2005**, *56*, *7*, 742-745; g) C. Radulescu, *Revista de Chimie (Bucharest, Romania)* **2005**, *56*, *2*, 151-154; h) Y. Akimoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1956**, *29*, 460-4; i) Y. Akimoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1956**, *29*, 553-9
- [61] a) C. E. Foster **2007**. 6,13-Dihydropyrazino[2,3-b:5,6-b']diquinoxaline derivatives for use as dyes in ink jet inks; GB2430936; b) O. Hinsberg, E. Schwantes, *Berichte der*

- Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1903**, 36, 4039-50; c) O. Hinsberg, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1903**, 36, 4051-4
- [62] a) T. Leigh, B. J. McLoughlin **1981**. Quinoxaline derivatives, pharmaceutical compositions and benzene derivatives; EP30795; b) R. M. Schelkun, P. Yuen **2006**. Preparation of novel quinoxalinone norepinephrine reuptake inhibitors for the treatment of central nervous system disorders; US2006030566; c) M. P. Beavers, J. Dudash, Y. Zhang **2005**. Preparation of quinoxalinones as antidiabetics; US2005148586
- [63] E. Birckner, **2007**, unveröffentlichte Ergebnisse
- [64] I. L. Yudin, A. B. Sheremetev, O. P. Shitov, V. A. Tartakovskii, *Mendeleev Communications* **1995**, 5, 196-7
- [65] a) V. C. Barry, J. G. Belton, J. F. O'Sullivan, D. Tworney, *Journal of the Chemical Society* **1956**, 888-93; b) V. C. Barry, J. G. Belton, J. F. O'Sullivan, D. Tworney, *Journal of the Chemical Society* **1956**, 893-6
- [66] C. G. Allison, R. D. Chambers, J. A. H. MacBride, W. K. R. Musgrave, *Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic* **1970**, 8, 1023-9
- [67] O. Fischer, E. Hepp, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1895**, 28, 293-301
- [68] COLLECT, Data Collection Software; Nonius, B.V., (Delft, Netherlands) **1998**.
- [69] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A (Eds.: C. W. Carter Jr, R. M. Sweet), Academic Press, New York, **1997**, pp. 307-326.
- [70] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [71] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [72] a) Siemens (**1990**). XP. Version 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.; b) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2000**; c) C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III (version 1.0.2), Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (USA) **1996**. Windows version: L. J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Scotland (U.K.) **1999**; d) Cambridge Soft: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>

I. Anhang

Allgemeines:

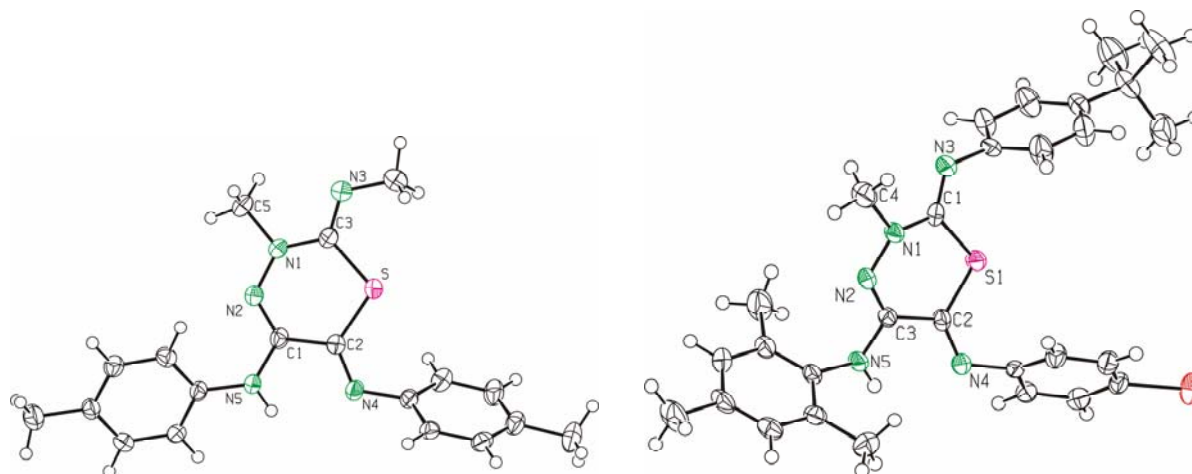
Die wichtigsten analytischen Daten (NMR, RKSA, CV, UV-VIS) der im eperimentellen Teil beschriebenen Verbindungsklassen, wie auch der kinetischen Experimente befinden zusätzlich sich in elektronischer Form auf der beigefügten CD.

Diese können mit Hilfe der üblichen analytischen Programme geöffnet werden.

I. Kristallographische Daten und CV-Messungen

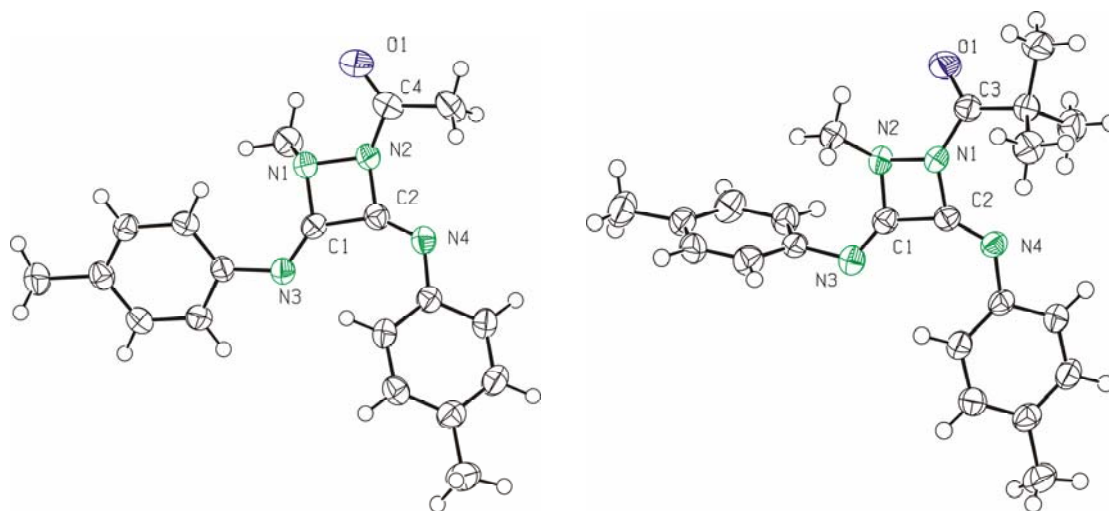
Verbindung	5a	5f
Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ S	C ₂₉ H ₃₂ Br ₃ N ₅ S
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	351,47	562,57
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2970	fo3223
CCDC-Nummer		671007
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,06x0,06x0,06	0,05x0,05x0,04
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	23,1224(9)	9,3843(4)
<i>b</i> [Å]	9,2705(5)	11,5017(7)
<i>c</i> [Å]	18,5296(9)	13,9601(7)
<i>a</i> [°]	90,00	104,602(2)
<i>β</i> [°]	117,107(3)	98,079(3)
<i>γ</i> [°]	90,00	101,403(3)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	3535,6(3)	1400,26(13)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8	2
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,321	1,334
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	1,95	15,69
Anzahl der gemessenen Reflexe	11816	9917
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2657	4524
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	4928/0,0714	6347/0,0324
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1237	0,0955
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0917	0,0791
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,042	1,008
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,253/-0,299	0,326/-0,498

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



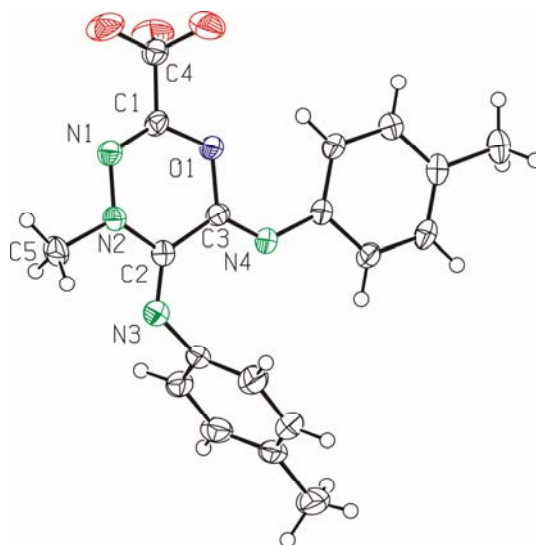
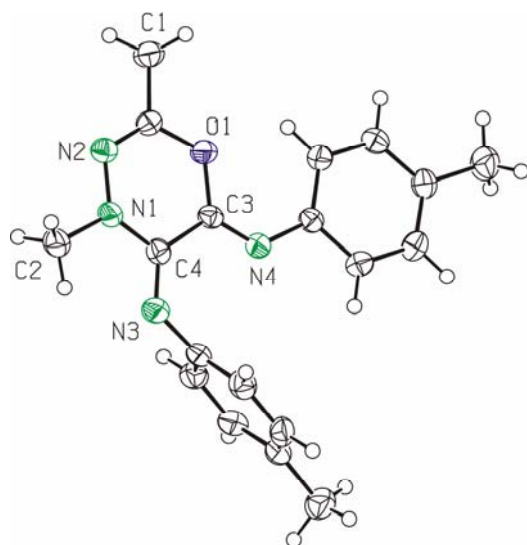
Verbindung	6a	6d
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	320,39	362,47
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2438	fo2745
CCDC-Nummer	277992	
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,08x0,08x0,06	0,05x0,05x0,04
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	7,6472(5)	16,5996(6)
<i>b</i> [Å]	11,0061(5)	6,1142(2)
<i>c</i> [Å]	11,8893(7)	20,2434(6)
α [°]	117,555(3)	90,00
β [°]	94,733(3)	102,647(2)
γ [°]	101,592(3)	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	851,15(8)	2004,72(11)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1,250	1,201
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	0,8	0,76
Anzahl der gemessenen Reflexe	5976	12910
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2444	3349
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3861/0,0336	4575/0,0378
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1747	0,1353
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ^{a)}	0,1079	0,0729
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,025	1,022
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,361/-0,291	0,289/-0,295

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



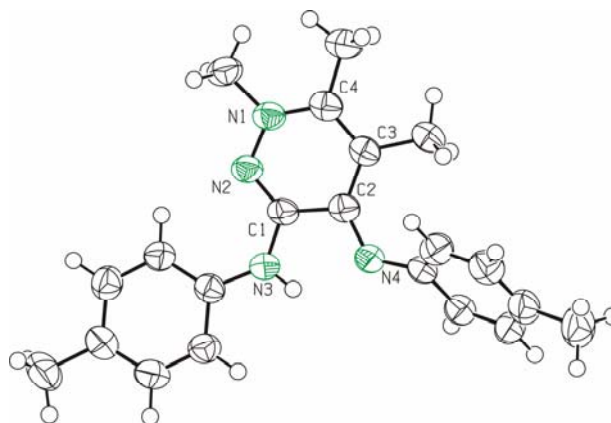
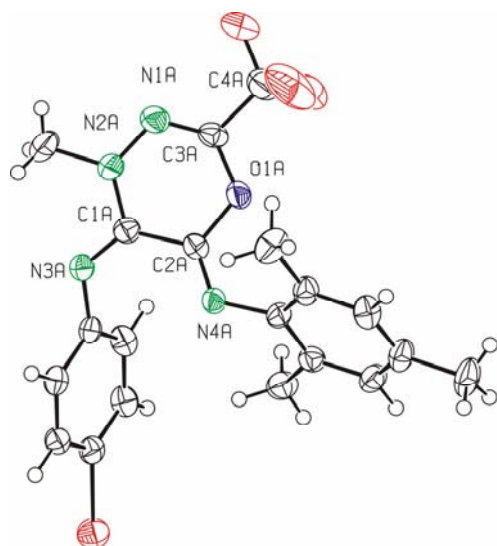
Verbindung	7a	7j
Summenformel	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O	C ₁₉ H ₁₇ F ₃ N ₄ O
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	320,39	374,37
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2443	fo2370
CCDC-Nummer	277993	277994
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,41x0,21x0,10	0,06x0,06x0,05
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	6,7717(2)	11,7024(4)
<i>b</i> [Å]	22,2775(7)	13,6743(4)
<i>c</i> [Å]	11,4447(4)	12,2472(3)
<i>α</i> [°]	90,00	90,00
<i>β</i> [°]	99,729(2)	113,800(2)
<i>γ</i> [°]	90,00	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1701,68(9)	1793,16(9)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,251	1,387
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	0,8	1,1
Anzahl der gemessenen Reflexe	11438	12530
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2578	2978
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3879/0,0479	4084/0,0382
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1435	0,1470
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0888	0,0759
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,008	1,026
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,211/-0,271	0,276/-0,297

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



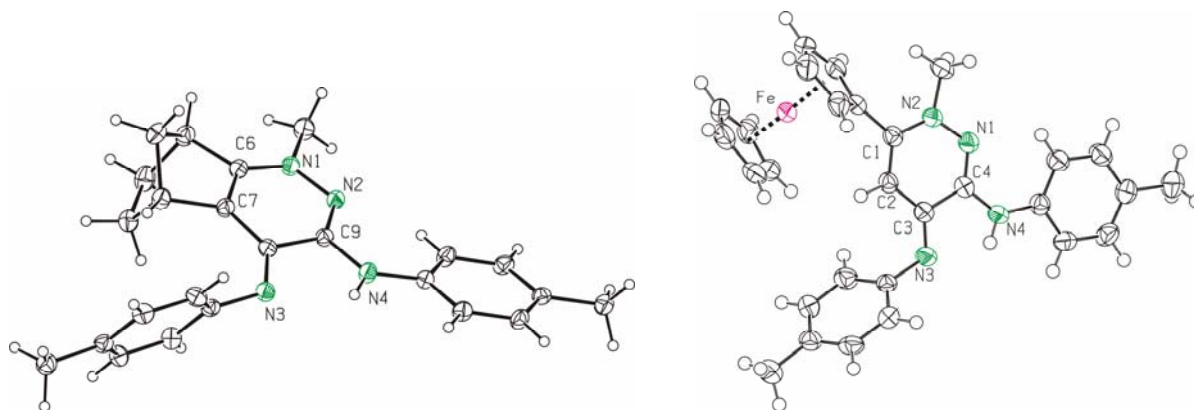
Verbindung	7n	8b
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrF}_3\text{N}_4\text{O}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4$
Molekulargewicht [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	467,29	332,44
$T/^\circ\text{C}$	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3316	fo2463
CCDC-Nummer		605533
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,04x0,04x0,04	0,10x0,10x0,09
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/\text{c}$
Zellparameter		
a [Å]	13,276(3)	25,364(2)
b [Å]	17,164(3)	11,4785(6)
c [Å]	18,875(4)	12,8120(11)
α [°]	104,56(3)	90,00
β [°]	92,48(3)	101,096(3)
γ [°]	101,90(3)	90,00
Zellvolumen V [Å ³]	4053,0(14)	3660,3(5)
Anzahl der Formeleinheiten Z	8	8
berechnete Dichte ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1,532	1,207
Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	20,74	0,73
Anzahl der gemessenen Reflexe	28783	12581
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10670	2496
Anzahl unabhängiger Reflexe / R_{int}	18408/0,0407	4182/0,0655
wR_2 (F^2) ^{a)}	0,1222	0,2358
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	0,1216	0,1285
GOOF s ^{b)}	0,996	1,047
Differenzelektronendichte (min/max) [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0,822/-0,918	0,531/-0,486

^{a)} Definition der R Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



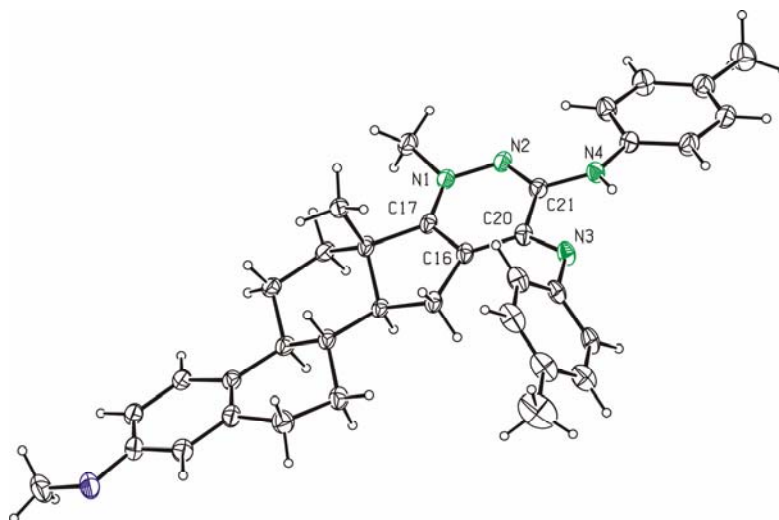
Verbindung	8r	8q
Summenformel	C ₂₄ H ₂₆ N ₄	C ₂₉ H ₂₈ FeN ₄
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	370,49	488,40
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2775	fo2874
CCDC-Nummer	605534	
Kristallfarbe	hellgelb	rotbraun
Kristallgröße [mm]	0,04x0,04x0,04	0,08x0,08x0,06
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	9,5517(5)	10,9153(3)
<i>b</i> [Å]	18,2608(7)	13,1746(5)
<i>c</i> [Å]	11,8611(7)	16,4234(4)
<i>a</i> [°]	90,00	90,00
<i>β</i> [°]	107,577(3)	94,989(2)
<i>γ</i> [°]	90,00	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1972,24(17)	2352,81(12)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,248	1,379
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	0,75	6,66
Anzahl der gemessenen Reflexe	12793	16006
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2558	3769
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	4474/0,0656	5382/0,0529
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1521	0,1129
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,1215	0,0779
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,000	1,031
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,241/-0,216	0,331/-0,388

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



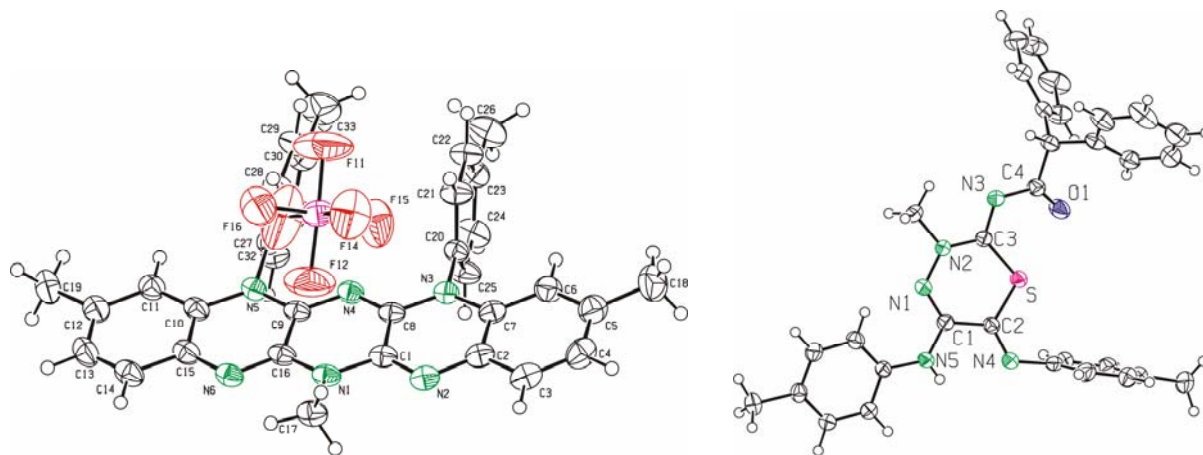
Verbindung	8s	8t
Summenformel	C ₂₅ H ₂₉ N ₅	C ₃₆ H ₄₀ N ₄ O* <i>C</i> ₃ H ₆ O
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	399,53	573,28
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2807	fo2687
CCDC-Nummer		605535
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,08x0,08x0,07	0,10x0,10x0,05
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	26,896(2)	11,2931(2)
<i>b</i> [Å]	6,7124(5)	16,6030(4)
<i>c</i> [Å]	23,9328(18)	34,3355(7)
<i>a</i> [°]	90,00	90,00
<i>β</i> [°]	92,868(4)	90,00
<i>γ</i> [°]	90,00	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	4315,4(6)	6437,9(2)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8	8
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,230	1,183
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	0,75	0,72
Anzahl der gemessenen Reflexe	12593	22629
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2714	12901/0,0282
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	4709/0,0471	0,1970
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,4427	0,0968
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,1985	1,004
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,601	0,355/-0,380
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	1,852/-0,636	

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



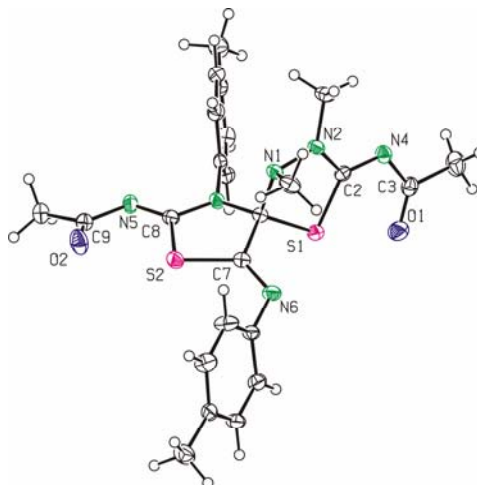
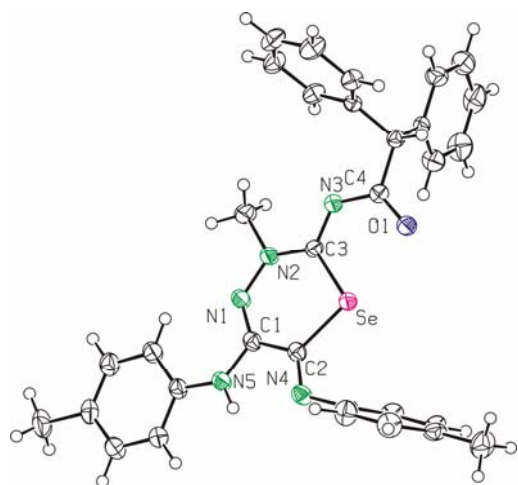
Verbindung	9a	17g
Summenformel	$C_{33}H_{29}N_6PF_6 \cdot C_4H_8O_2$	$C_{32}H_{29}N_5OS$
Molekulargewicht [$g \cdot mol^{-1}$]	742,70	531,66
$T/^\circ C$	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2439	fo2981
CCDC-Nummer		644463
Kristallfarbe	braun	gelb
Kristallgröße [mm]	0,45x0,45x0,35	0,06x0,06x0,05
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
Zellparameter		
a [Å]	17,4244(5)	8,8334(4)
b [Å]	10,6955(4)	14,2969(3)
c [Å]	19,6345(6)	21,4786(7)
α [°]	90,00	90,00
β [°]	106,113(2)	90,00
γ [°]	90,00	90,00
Zellvolumen V [Å ³]	3515,4(2)	2712,54(16)
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	4
berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1,403	1,302
Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	1,54	1,55
Anzahl der gemessenen Reflexe	23000	19570
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5307	4493
Anzahl unabhängiger Reflexe / R_{int}	7993/0,0412	6230/0,0676
wR_2 (F^2) ^{a)}	0,2292	0,1369
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	0,111	0,0920
GOOF s ^{b)}	1,037	1,016
Differenzelektronendichte (min/max) [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0,570/-0,507	0,365/-0,295

^{a)} Definition der R Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



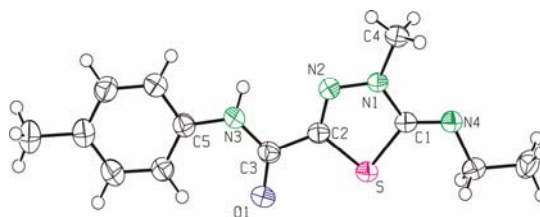
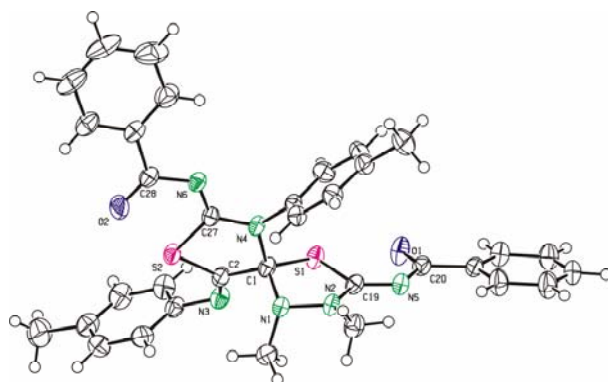
Verbindung	18j	20a
Summenformel	C ₃₂ H ₂₉ N ₅ OSe	C ₂₄ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	578,56	494,63
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2959	fo2634
CCDC-Nummer	644464	
Kristallfarbe	gelb	farblos
Kristallgröße [mm]	0,05x0,04x0,04	0,04x0,04x0,02
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	10,4484(4)	9,4801(3)
<i>b</i> [Å]	12,0024(5)	20,0663(9)
<i>c</i> [Å]	12,2689(5)	13,3454(5)
<i>a</i> [°]	109,661(2)	90,00
<i>β</i> [°]	105,576(2)	104,325(2)
<i>γ</i> [°]	91,844(3)	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1382,89(10)	2459,77(16)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,389	1,336
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	13,92	2,5
Anzahl der gemessenen Reflexe	9958	16324
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5008	3559
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	6261/0,0292	5613/0,0707
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,0927	0,1105
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0589	0,1023
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,023	1,011
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,446/-0,429	0,300/-0,297

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



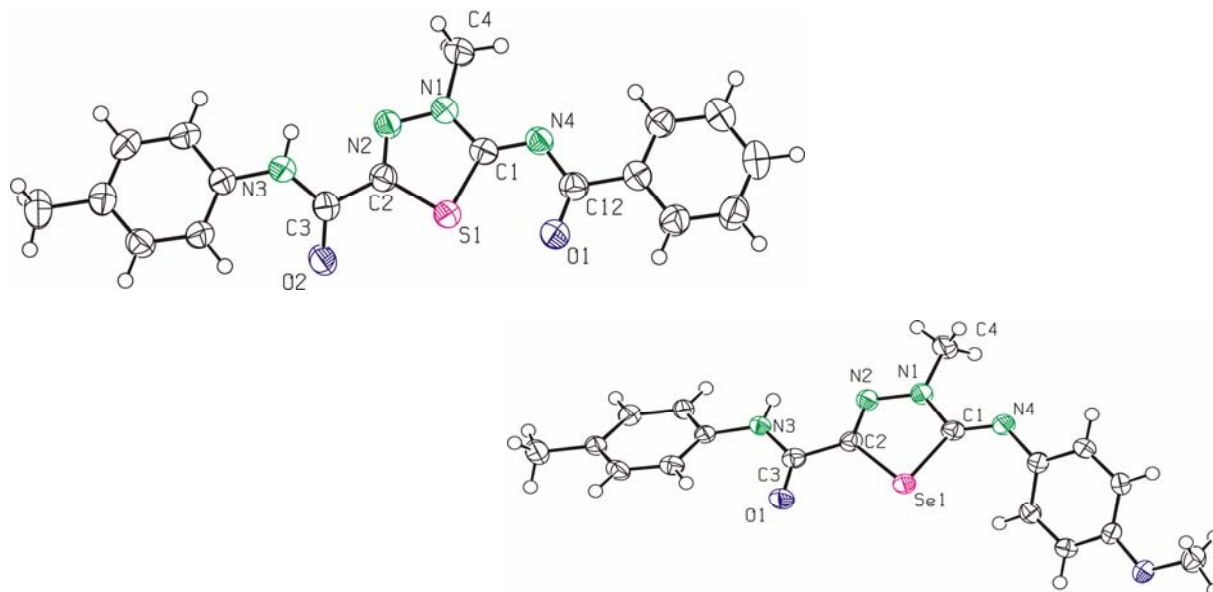
Verbindung	20b	29b
Summenformel	$C_{34}H_{30}N_6O_4S_2 \cdot 2C_4H_8O$	$C_{13}H_{16}N_4OS$
Molekulargewicht $[g \cdot mol^{-1}]$	762,97	276,36
$T/^\circ C$	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo2478	fo3104
CCDC-Nummer		671008
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm]	0,10x0,10x0,08	0,06x0,06x0,05
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
Zellparameter		
a [Å]	10,0062(4)	9,7860(4)
b [Å]	13,8085(9)	11,7752(4)
c [Å]	14,6026(9)	12,2790(5)
α [°]	85,372(2)	90,00
β [°]	78,793(3)	100,585(2)
γ [°]	85,570(4)	90,00
Zellvolumen V [Å ³]	1968,81(19)	1390,86(9)
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	4
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1,287	1,320
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	1,85	2,31
Anzahl der gemessenen Reflexe	13491	9182
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5416	2316
Anzahl unabhängiger Reflexe / R_{int}	8738/0,0411	3149/0,0408
wR_2 (F^2) ^{a)}	0,1433	0,1090
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	0,1185	0,0656
GOOF s ^{b)}	1,290	1,008
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,372/-0,409	0,208/-0,224

^{a)} Definition der R Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



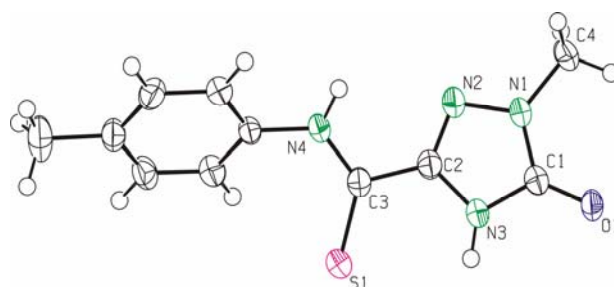
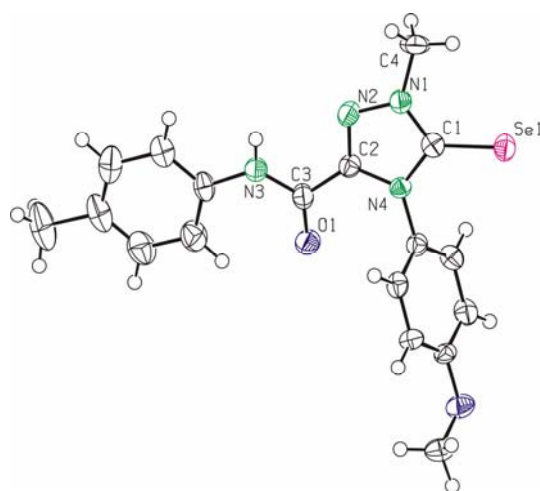
Verbindung	29e	30a
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂ S	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂ Se
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	352,41	401,32
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3323	fo3314
CCDC-Nummer	671009	671010
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallgröße [mm]	0,04x0,04x0,04	0,04x0,04x0,04
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	7,9533(3)	8,4055(3)
<i>b</i> [Å]	20,0780(6)	19,0862(4)
<i>c</i> [Å]	10,5065(4)	10,9646(4)
<i>a</i> [°]	90,00	90,00
<i>β</i> [°]	94,331(2)	96,430(2)
<i>γ</i> [°]	90,00	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1672,95(10)	1747,97(10)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,399	1,525
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	2,13	21,67
Anzahl der gemessenen Reflexe	11808	12217
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2778	3097
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3836/0,0427	3986/0,0483
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1274	0,0783
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0747	0,0527
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,007	1,005
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,578/-0,217	0,375/-0,450

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



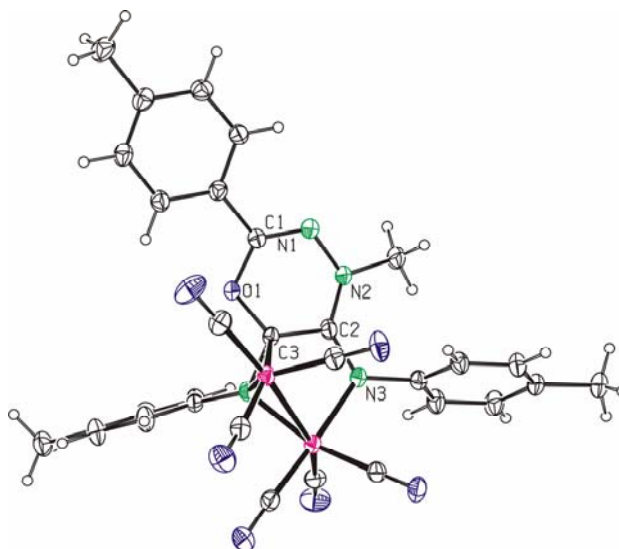
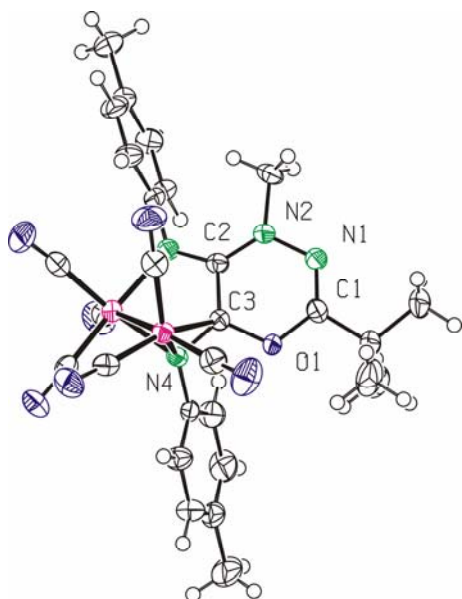
Verbindung	32a	33
Summenformel	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₂ Se	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ OS
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	401,32	248,31
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3315	fo3303
CCDC-Nummer	671011	671012
Kristallfarbe	farblos	gelb
Kristallgröße [mm]	0,04x0,04x0,04	0,04x0,04x0,04
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pbca
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	5,6757(5)	8,8695(3)
<i>b</i> [Å]	28,302(3)	9,1237(2)
<i>c</i> [Å]	11,5359(9)	30,2125(8)
<i>a</i> [°]	90,00	90,00
<i>β</i> [°]	104,148(5)	90,00
<i>γ</i> [°]	90,00	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1796,8(3)	24444,88(12)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	8
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,484	1,349
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	21,09	2,54
Anzahl der gemessenen Reflexe	6761	14828
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2093	1962
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3565/0,0715	2797/0,0620
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1317	0,1234
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,1312	0,0747
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,015	1,033
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,499/-0,542	0,322/-0,338

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



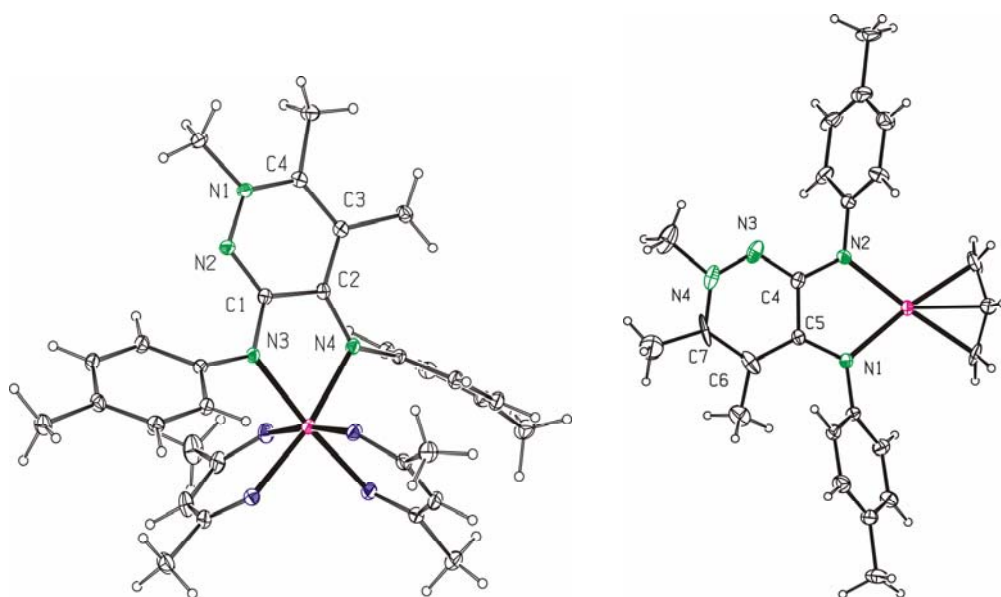
Verbindung	37d	37g
Summenformel	C ₂₈ H ₂₆ Fe ₂ N ₄ O ₇	C ₃₁ H ₂₄ Fe ₂ N ₄ O ₇
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	642,23	676,24
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3208	fo3167
CCDC-Nummer		
Kristallfarbe	rotbraun	bourdeaux-rot
Kristallgröße [mm]	0,04x0,04x0,04	0,04x0,04x0,04
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	11,2473(4)	9,6469(9)
<i>b</i> [Å]	17,6247(4)	11,9331(9)
<i>c</i> [Å]	16,0443(7)	14,6822(14)
<i>a</i> [°]	90,00	77,431(4)
<i>β</i> [°]	109,574(2)	72,101(5)
<i>γ</i> [°]	90,00	72,540(5)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	2996,67(18)	1519,6(2)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2
berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1,424	1,478
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	10,18	10,08
Anzahl der gemessenen Reflexe	20969	8845
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3396	4918
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	6827/0,0688	6240/0,0288
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1106	0,1475
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0884	0,0688
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,012	1,019
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,419/-0,488	0,524/-0,797

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



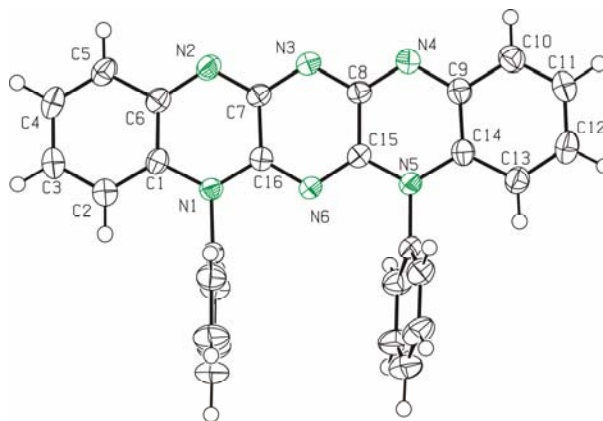
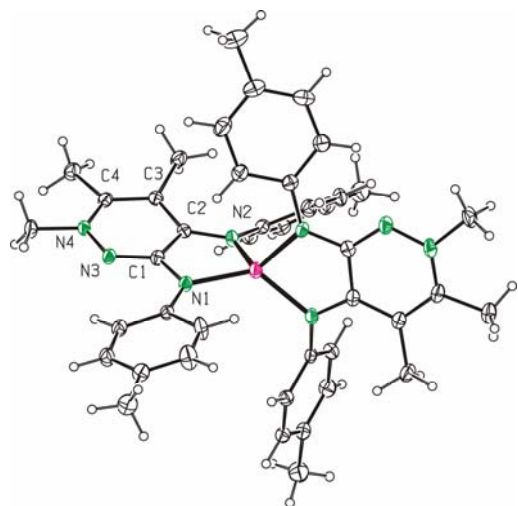
Verbindung	39a	39d
Summenformel	C ₃₁ H ₃₇ FeN ₄ O ₄	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ Pd
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	585,50	478,90
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3054	fo3272
CCDC-Nummer		
Kristallfarbe	braun	gelb
Kristallgröße [mm]	0,06x0,06x0,04	0,04x0,04x0,04
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	9,0562(4)	11,8743(8)
<i>b</i> [Å]	9,9932(4)	13,4681(12)
<i>c</i> [Å]	16,4535(8)	15,4559(12)
<i>a</i> [°]	93,900(3)	66,079(4)
<i>β</i> [°]	90,254(3)	82,489(5)
<i>γ</i> [°]	94,704(3)	74,945(4)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1480,52(11)	2181,0(3)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,313	1,458
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	5,51	8,68
Anzahl der gemessenen Reflexe	9766	14628
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5102	6358
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	6537/0,0268	9551/0,0521
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,1264	0,2771
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0648	0,1516
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,030	1,128
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,348/-0,434	2,152/-1,061

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



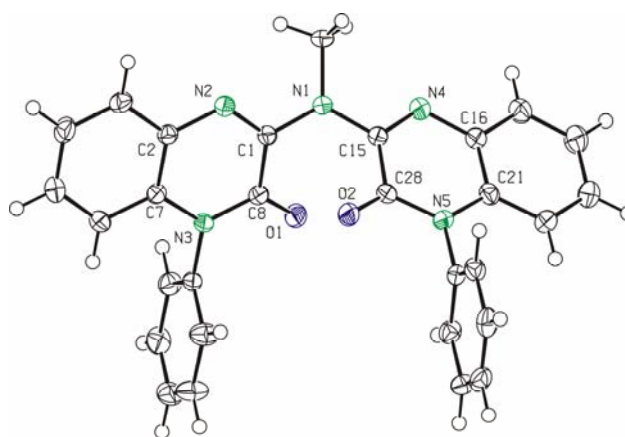
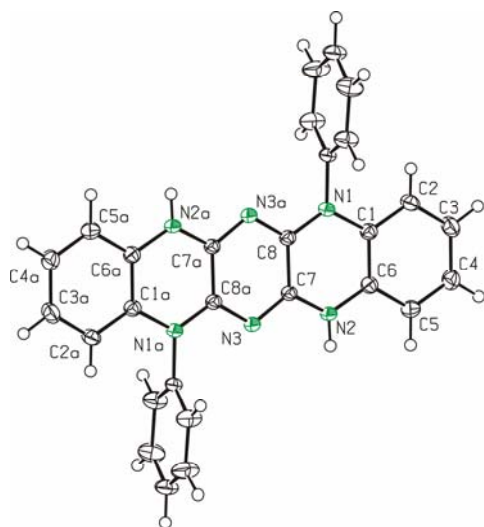
Verbindung	40d	44
Summenformel	$C_{42}H_{46}N_8Zn \cdot C_4H_8O$	$C_{28}H_{18}N_6 \cdot CHCl_3$
Molekulargewicht $[g \cdot mol^{-1}]$	800,34	557,85
$T/^\circ C$	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3124	fo3349
CCDC-Nummer		
Kristallfarbe	gelb	grün
Kristallgröße [mm]	0,05x0,05x0,05	0,04x0,04x0,04
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Zellparameter		
a [Å]	10,0788(5)	9,872(2)
b [Å]	14,2498(6)	11,143(2)
c [Å]	16,0066(8)	12,861(3)
α [°]	69,506(2)	73,82(3)
β [°]	75,465(2)	87,17(3)
γ [°]	85,746(3)	70,18(3)
Zellvolumen V [Å ³]	2084,23(17)	1276,7(4)
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	2
berechnete Dichte ρ $[g \cdot cm^{-3}]$	1,275	1,451
Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	6,34	3,91
Anzahl der gemessenen Reflexe	14893	9154
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5287	3636
Anzahl unabhängiger Reflexe / R_{int}	9373/0,0635	5814/0,0309
wR_2 (F^2) ^{a)}	0,1460	0,1394
R_1 ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	0,1395	0,1027
GOOF s ^{b)}	0,986	1,005
Differenzelektronendichte (min/max) $[e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0,341/-0,437	0,314/-0,249

^{a)} Definition der R Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



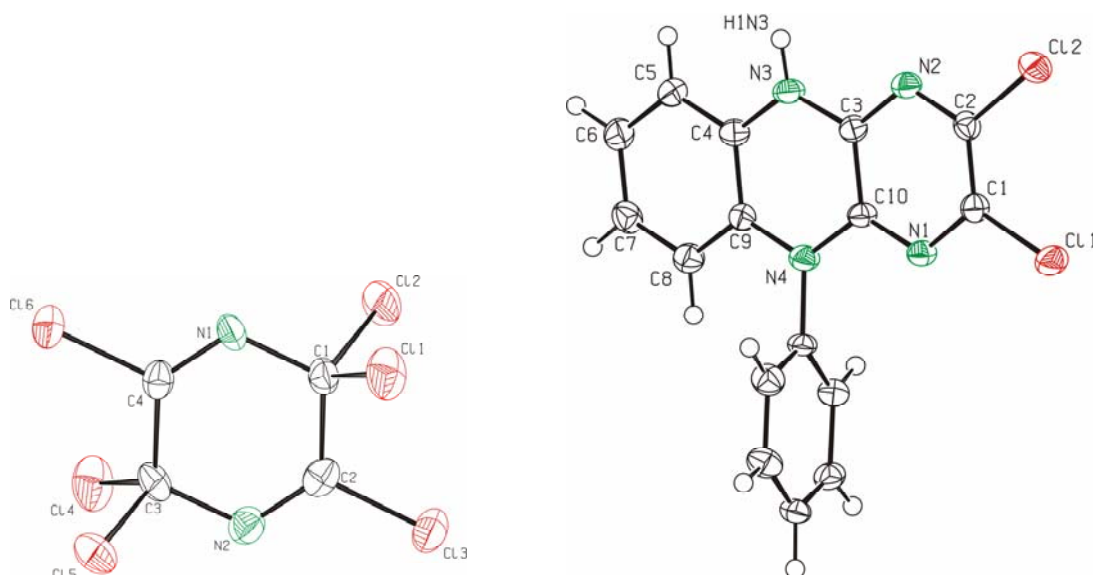
Verbindung	45	52a
Summenformel	C ₂₈ H ₁₈ N ₆ *2H ₂ O*2HCl	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O ₂
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	654,36	471,51
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3350	fo3357
CCDC-Nummer		
Kristallfarbe	schwarz	farblos
Kristallgröße [mm]	0,04x0,04x0,04	0,08x0,08x0,08
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /n
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	8,4348(4)	10,4327(4)
<i>b</i> [Å]	17,2870(5)	21,2950(9)
<i>c</i> [Å]	10,9528(5)	11,4525(3)
<i>a</i> [°]	90,00	90,00
<i>β</i> [°]	94,548(2)	114,762(2)
<i>γ</i> [°]	90,00	90,00
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1592,03(11)	2310,40(15)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,365	1,356
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	4,14	0,88
Anzahl der gemessenen Reflexe	11095	16164
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2821	3423
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	3631/0,0383	5292/0,0580
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,0993	0,1156
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,0543	0,0898
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,016	1,017
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	0,384/-0,271	0,206/-0,259

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



Verbindung	55	56
Summenformel	C ₄ Cl ₆ N ₂	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ *
Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]	288,76	407,31
<i>T</i> /°C	-90(2)	-90(2)
RKSA-Nummer	fo3207	fo3155
CCDC-Nummer		
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristallgröße [mm]	0,05x0,04x0,04	0,06x0,06x0,05
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Zellparameter		
<i>a</i> [Å]	11,1546(8)	9,1796(8)
<i>b</i> [Å]	8,3961(4)	10,9349(11)
<i>c</i> [Å]	10,8341(9)	11,0985(8)
<i>a</i> [°]	90,00	110,652(4)
<i>β</i> [°]	71,150(3)	102,213(5)
<i>γ</i> [°]	90,00	110,507(4)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	960,25(11)	902,21(14)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2
berechnete Dichte <i>ρ</i> [g·cm ⁻³]	1,997	1,499
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (cm ⁻¹)	17,3	4,91
Anzahl der gemessenen Reflexe	6407	6067
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1429	2340
Anzahl unabhängiger Reflexe / <i>R</i> _{int}	2159/0,0634	3992/0,0469
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0,4196	0,1413
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0,1554	0,1185
GOOF <i>s</i> ^{b)}	1,605	0,970
Differenzelektronendichte (min/max) [e·Å ⁻³]	2,329/-1,420	0,433/-0,376

^{a)} Definition der *R* Indices: $R_1 = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$, ^{b)} $s = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_o - N_p)\}^{1/2}$.



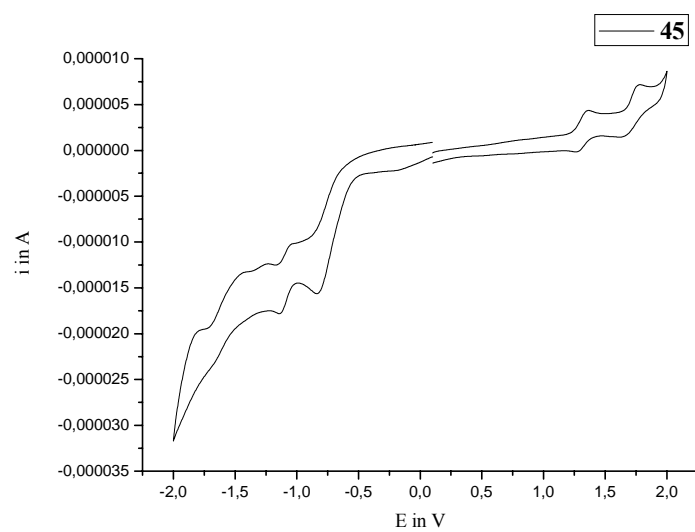
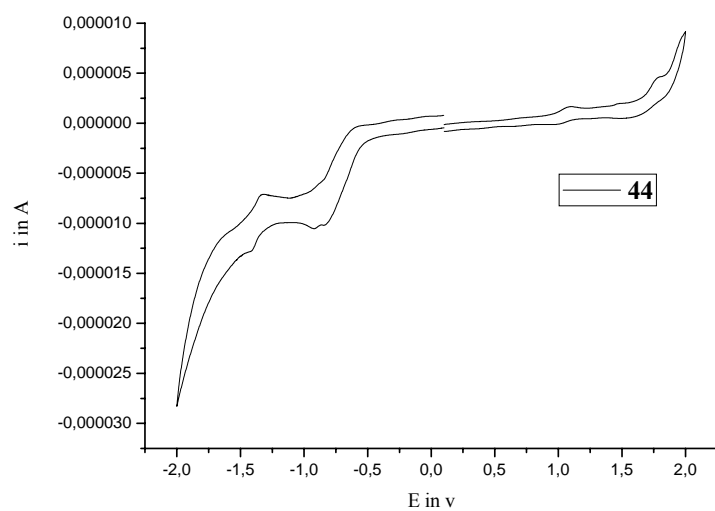
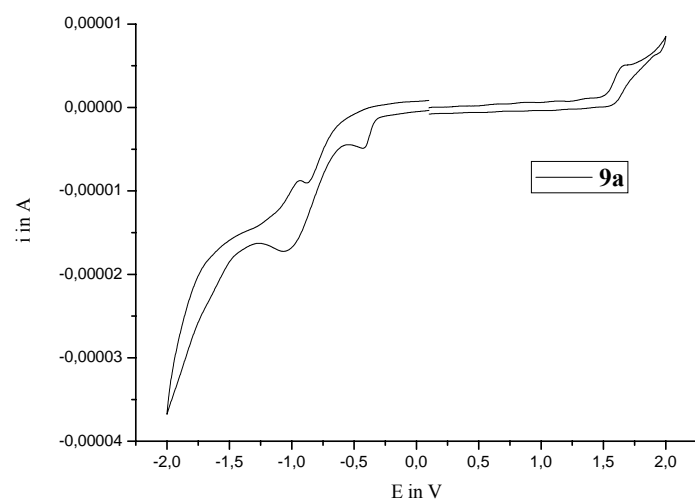


Abb. AI: Zyklovoltamogramme der Verbindungen 9, 44, 45

II. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Penicilline (l) und Cephalosporine (r) als Vertreter der β -Lactame.....	1
Abb. 2: Nomenklatur der Vierringsysteme mit zwei Ringstickstoffen.....	6
Abb. 3: Energetisch relevante Prototrope der Δ^2 -1,2-Diazetidine (1).....	10
Abb. 4: Berechnete Reaktionskoordinate für die Acylierung von 1a zu 3a und der Ringtransformation zu 7	
Abb. 5: Fragmentierungsverhalten der 1,3,4-Thiadiazine 5/17 und 1,3,4-Selenadiazine 16/18	16
Abb. 6: UV/VIS-Spektren der 1,3,4-Thia/Selenadiazine 5-18	16
Abb. 7: $^1\text{H}/^{77}\text{Se}$ -Korrelationsspektrum von 18i (Ar = 4-CO ₂ EtC ₆ H ₄ ; R = <i>t</i> -Bu)	17
Abb. 8: Festkörperstrukturen von 17g und 18j	18
Abb. 9: Darstellung eines Molekülorbitals mit attraktiven Orbitalwechselwirkungen.....	20
Abb. 10: Berechnete Reaktionskoordinate für die Ringtransformation von 5	24
Abb. 11: Festkörperstruktur der spirozyklischen Thiadiazolderivate 20a-b	26
Abb. 12: Postulierte Additionsprodukte	26
Abb. 13: Energetischer Vergleich der beiden Reaktionswege A und C	27
Abb. 14: Abhängigkeit der Reaktionsverläufe der Isothiocyanatreaktion	28
Abb. 15: Festkörperstrukturen der Ringtransformationsprodukte 5f und 7n	30
Abb. 16: Denkbare Hydrolyse- und Ringkontraktionsprodukte von 5/17 und 16/18	32
Abb. 17: Festkörperstruktur des Thiadiazolderivats 29b und des Selenadiazolderivats 30a	34
Abb. 18: Festkörperstruktur der Triazolderivate 33 (l.) und 30a (r.)	37
Abb. 19: Festkörperstrukturen des 1,2-Diazetidines 6a (l) und des ringtransformierten 1,3,4- Oxadiazines 7a (r)	42
Abb. 20: Festkörperstrukturen des Pyridazinderivats 8b und des Ferrocenderivates 8q	47
Abb. 21: Festkörperstrukturen der Übergangsmetallkomplexe des Fe ^{III} , Zn ^{II} und Pd ^{II}	52
Abb. 22: Kristallstruktur des modifizierten Steroids 8t und des Kampferderivates 8r	53
Abb. 23: Ausgewählte literaturbekannte Oligoaza-acene und davon abgeleitete Leitstrukturen	56
Abb. 24: Absorptions- und Emissionsspektren von 51-52b und 9b	58
Abb. 25: pH-Abhängigkeit von Absorptionsspekten und Emissionsspektren von Derivat 45	61
Abb. 26: Festkörperstruktur und Packungseffekte des chinoiden Systems 45	61
Abb. 27: Festkörperstruktur und Packungseffekte des Mesoions 44	62
Abb. 28: Absorptionsspekten und Emissionsspektren von 9b , 44 , 45	63
Abb. 29: Absorptionsspekten und Emissionsspektren von 44 und 44H⁺	63
Abb. 30: Absorptionsspekten und Emissionsspektren von 44 und 44L	64

III. Schemenverzeichnis

Schema 1: Syntheschema für den Aufbau der Δ^2 -1,2-Diazetidine (1) und 1,2-Diazetidine (3)	2
Schema 2: Unterschiedliche Reaktivität der Diazetidine 1 gegenüber Heterocumulenen	3
Schema 3: Darstellung der Acylderivate 6 und 1,3,4-Oxadiazine 7 aus 1	4
Schema 4: Reaktion des Monoanions von 1 mit Methyl-Ethyl-Keton	5
Schema 5: Photochemisch induzierte Zersetzung von 1	5
Schema 6: Syntheschema der Δ^2 -1,2-Diazetidine (1)	7
Schema 7: Syntheschema der „unsymmetrischen“ Δ^2 -1,2-Diazetidine (1n/o)	9
Schema 8: Darstellung der Harnstoffderivate 4 und der 1,3,4-Thiadiazine 5 ausgehend von 1	11
Schema 9: Darstellung der 1,3,4-Thiadiazine 5/17 und 1,3,4-Selenadiazine 16/18 aus 4	13
Schema 10: Alternative Synthesen für 1,3,4-Thia(Selena)diazine	15
Schema 11: „Weg A“ Möglicher Bildungsmechanismus über ein dipolares Intermediat 1A	22
Schema 12: „Weg B“ Bildungsmechanismus von 5 über ein Ketenimin-Intermediat 1B	23
Schema 13: „Weg c“ Möglicher Bildungsmechanismus von 5 über einen Thioharnstoff 1C und anschließender Umlagerung	23
Schema 14: Bildung spirozyklischer Thiadiazolderivate 20 bei der elektrophilen Ringöffnung von 3	25
Schema 15: Regiochemie der Hetero-/Acylierungsreaktionen des Δ^2 -1,2-Diazetins 1o	31
Schema 16: Saure Hydrolyse der eingesetzten Heterodiazine 5,16 und 17	33
Schema 17: Hydrolyse des unsymmetrisch substituierten Derivats 5e und 29f	35
Schema 18: Postulierter Reaktionsmechanismus der sauren Hydrolyse von 5/16-17	36
Schema 19: Saure Hydrolyse des eingesetzten Heterodiazines 17a	36
Schema 20: Acylierungsreaktionen der 1,2-Diazetidine 1 mittels Carbonsäurederivaten	38
Schema 21: Mögliche Heteroacylierung von 1 unter Bildung von 35 oder der 1,2,4-Triazine 36	43
Schema 22: Darstellung der Spiro-Derivate 38 und Festkörperstruktur Eisenkomplexes 37d	44
Schema 23: Reaktion des Monoanions von 1 mit CH-aciden Ketonen	45
Schema 24: Postulierter Mechanismus für die Bildungsreaktion der Pyridazine 8	49
Schema 25: Einfluss der Lithiumenolate auf die Bildung von 8o und 8p	50
Schema 26: Eignung der Pyridazine 8 als Chelatligand	51
Schema 27: Photochemisch induzierte „Domino-Reaktion“ mit doppelter ortho-Annelierung	54
Schema 28: Ursprünglich postulierter Mechanismus für die Bildungsreaktion von 9 aus 1	55
Schema 29: Synthesewege zu chinoiden und mesoionischen Hexaaza-pentacenen 44-45	59

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, 25. Februar 2008

Jan Fleischhauer

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich noch ein paar Worte des Dankes an die Menschen richten, die zum Gelingen meiner Arbeit wesentlich mit beitrugen.

Als erstes möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Prof. R. Beckert für das sehr interessante Thema, die inspirierenden Gespräche, stetige Hilfsbereitschaft und die ausgesprochen große Freiheit bei der Bearbeitung meines Themas bedanken.

Herrn Prof. E. Anders danke ich für die Anfertigung des Zeitgutachtens.

Ferner gilt ein großes Dankeschön den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, mit denen ich auch neben der Arbeitszeit sehr viele schöne Stunden verbracht habe und die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Hier seien besonders Anja Darsen, Dr. Birgit Frank, Dr. Christiane Petzold, Dr. Frances Stöckner, D.C. Katrin Knop, Dr. Dieter Weiss, Angelika Güther, D.C. Thomas Welzel, D.C. Martin Matschke, D.C. Jörg Blumhoff, D.C. Gunther Bührdel, Dr. Dietrich Raabe, D.C. Kevin Stippich, D.C. Eric Täuscher, sowie Dr. Lenka Kubicova genannt.

Neben meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe möchte ich mich bei meinen Forschungsstudenten des OC V- und Metallorganik- Praktikums bedanken: K. Kaleta, S. Kuhri, S. Hammerschmidt, Y. Jüttke, D. Hornig, N. Rockstroh und S. Hansen.

Mein besonderer Dank gilt den Arbeitsgruppen von Frau Prof. V. Klimesova, Herrn Prof. E. Anders, Herrn Prof. U.W. Grummt, Herrn Dr. habil. J. Weston, Herrn Dr. habil. W. Imhof und Herrn Dr. habil. H.-J. Flammersheim für die ausgesprochen gute Zusammenarbeit, die Ausführung der quantenchemischen Rechnungen, die DSC- Messungen und die stetige Unterstützung bei meiner Arbeit. Hierbei möchte ich mich besonders bei D.C. S. Zahn, Dr. S. Kluge, Dr. S. Schenk und Dr. M. Schmidt bedanken.

Für das Messen der schier unzähligen Kernresonanzspektren, sowie IR- und UV/VIS-Schwingungsspektren möchte ich mich bei dem Analytikteam der Organischen und Physikochemischen Fakultät, namentlich Frau G. Sentis, Frau B. Friedrich, Herrn Dr. W. Günther, Herrn Dr. E. Birkner, Herrn A. Jackobi und Frau Kielmann bedanken. Auch hier

möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. Günther bedanken, der immer ein offenes Ohr für meine analytischen Probleme hatte und mir so manchen guten Rat erteilte.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. H. Görls, für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen, Frau Dr. D. Berg, Herrn Dr. W. Poppitz, Frau M. Heineck und Frau S. Schönau für die Aufnahme der Massenspektren, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvoigt für das Anfertigen der Elementaranalysen, sowie Frau A. Kuse für die zykelvoltammetrischen Messungen.

Auch möchte ich mich bei S. Kaiser und U. Hempel, stellvertretend für alle Mitarbeiter des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich–Schiller–Universität Jena, bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Herrn Dr. D. Frosch bedanken, der in meiner Schulzeit mein Interesse an der Chemie weckte, ohne das ich wohl heute nicht hier wäre.

Natürlich möchte ich auch noch bei allen meinen Studienkollegen und besonders der Mensa-Stammtischrunde für die einmalig schöne Zeit in Jena, alle Parties und die schönen Grill-Sessions im Park ein ganz großes Dankeschön sagen.

Ein ganz besonderes Dankeschön möchte ich an dieser Stelle an meine Familie und meine Freundin entrichten, die immer für mich da waren und aus denen ich meine Kraft schöpfte, wenn es mal nicht so geklappt hat wie geplant.